

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDES AB INITIO DE SURFACES DE CELLULOSE CRISTALLINE ET  
SIMULATION MÉSCOPIQUE DE NANOPARTICULES

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR  
PHILIPPE BOURASSA

JUIN 2014

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, Sylvain Robert et mon codirecteur, Jean Bouchard, pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors de mes études aux cycles supérieurs. Je tiens également à remercier les organismes ArboraNano, le CRSNG, le FQRNT et le CQMF pour le financement qui a permis à ce projet d'exister. Les organismes CalculCanada et Calcul Québec ont également une très grande importance dans la réalisation de cette maîtrise grâce à leurs ressources informatiques auxquelles nous avons accès.

Je tiens également à remercier ma famille, amis, et tous spécialement Sâmia Fernandes pour leurs encouragements et le support qu'ils ont manifesté lors de mes études.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES .....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES ÉQUATIONS .....	ix
LISTE DES ABBRÉVIATIONS ET SYMBOLES .....	x
RÉSUMÉ .....	xiv
CHAPITRE I	
PRÉSENTATION DE LA CELLULOSE ET DES MÉTHODES DE MODÉLISATION MOLÉCULAIRE.....	1
1.1 La cellulose .....	1
1.1.1 Structure et fonction du polymère .....	1
1.1.2 La cellulose à l'échelle nanométrique.....	7
1.1.3 Propriétés d'auto-assemblage de la cellulose nanocristalline .....	12
1.2 Méthodes de modélisation moléculaire .....	14
1.2.1 <i>Ab initio</i> .....	15
1.2.2 Semi-empirique .....	16
1.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	17
1.2.3.1 Les différents types de fonctionnelles.....	19
1.2.3.2 Modélisation de matériaux par DFT en employant des conditions périodiques frontières .....	22
1.2.4 Mécanique moléculaire .....	23
1.2.5 Méthodes mésoscopiques .....	26



1.2.6	Modélisation antérieure sur la cellulose à l'échelle quantique .....	27
1.3	But du projet .....	29
CHAPITRE II		
	QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF PRISTINE AND MODIFIED CRYSTALLINE CELLULOSE SURFACES: BENCHMARKING INTERACTIONS AND ADSORPTION OF WATER AND ELECTROLYTE.....	30
2.1	Abstract.....	30
2.2	Introduction .....	31
2.3	Computational methods.....	32
2.3.1	Benchmark potential energy curves .....	32
2.3.2	Simulation of cellulose surfaces.....	34
2.4	Results and discussion .....	35
2.4.1	Water – CNC functional groups intermolecular interaction potentials .....	35
2.4.3	Effect of the sodium ion on the water potential energy curves .....	41
2.5	Conclusions .....	51
CHAPITRE III		
	SIMULATION MÉSCOPIQUE DE LA CELLULOSE NANOCRISTALLINE .....	53
3.1	Introduction .....	53
3.2	Détails des simulations .....	53
3.2.1	Choix des modèles mésoscopiques .....	53
3.2.2	Description des interactions et du champ de force MARTINI .....	56
3.2.2.1	Interactions covalentes.....	56
3.2.2.2	Interactions non-covalentes.....	58
3.2.3	Paramètres des simulations.....	59
3.2.4	Description des analyses.....	61
3.3	Résultats et discussion .....	64

3.3.1 Structure cristalline de la cellulose.....	64
3.3.2 Distribution des électrolytes .....	65
3.4 Conclusions et considérations futures.....	66
CHAPITRE IV	
CONCLUSION FINALE.....	68
BIBLIOGRAPHIE .....	70

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Schéma de la structure hiérarchique d'un arbre .....	2
1.2 Structure du polymère de cellulose avec atomes numérotés .....	3
1.3 Configurations rotamériques possibles du groupement hydroxyméthyle en C <sub>6</sub> .....	3
1.4 Structure fibrillaire de la cellulose.....	4
1.5 Structure cristallographique de la cellulose I <sub>α</sub> (a) et de la cellulose I <sub>β</sub> .....	6
1.6 Réseau de liaisons hydrogènes de la cellulose cristalline I <sub>β</sub> .....	7
1.7 Formation de cellulose nanocristalline par hydrolyse acide.....	8
1.8 Micrographie par transmission électronique de cellulose nanocristalline .....	8
1.9 Morphologie d'un nanocristal idéal provenant du bois.....	9
1.10 Oxydation régiosélective de l'alcool primaire en C <sub>6</sub> par le système catalytique TEMPO/NaBr/NaClO en acide carboxylique.....	11
1.11 Modification chimique possible de la surface de cellulose nanocristalline.....	11
1.12 Couleurs des films de nanocellulose cristalline selon la concentration de NaCl ajoutée. ....	12
1.13 Structure liquide cristalline chirale nématique d'une suspension de cellulose nanocristalline. Chaque bâtonnet rouge représente un cristal .....	13
1.14 Effet des ultrasons sur l'enveloppe électrolytique de nanocristaux de cellulose.....	14
1.15 La classification des types de fonctionnelles DFT par l'échelle de Jacob.....	20
1.16 Représentation schématique de particules soumises à des conditions périodiques de frontières. La partie irréductible est au centre.....	23
1.17 Potentiels harmoniques et de Morse.....	25
1.18 Échelles de simulation moléculaire .....	26

1.19	Modèle «coarse-grain» de la cellulose .....	27
2.1	MP2/cc-pVTZ optimised geometries of the monohydrated complexes. Sodium ion is shown in purple .....	33
2.3	CNC functional groups interaction potentials with sodium ion .....	40
2.4	Potential energy curves of the monohydrated complexes with sodium.....	42
2.6	Optimised PBE-D structure of the cellulose surfaces along with the electrostatic potential maps. Note the $O_3 \cdots O_5$ hydrogen bonds .....	48
2.7	B3LYP/6-31G* optimised (1 1 0) cellulose surfaces with adsorbed water and sodium cation.....	49
3.1	Processus de fragmentation du modèle atomistique de cellulose cristalline et nanoparticule de cellulose à l'échelle mésoscopique. ....	54
3.2	Modèle d'eau mésoscopique polarisable.....	55
3.3	Système initial de la particule de cellulose cristalline avec solvant. ....	60
3.4	Système initial de la particule de cellulose cristalline modifiée.....	61
3.5	Mesure des paramètres cristallographiques $a$ et $b$ du modèle mésoscopique de cellulose cristalline.....	62
3.6	Mesure du paramètre cristallographique $c$ du modèle mésoscopique de cellulose cristalline .....	62
3.7	Probabilité de trouver une particule à une distance $r$ par rapport à une référence. ....	63
3.8	Suivi de l'énergie d'une simulation de dynamique moléculaire .....	64
3.9	Fonction de distribution radiale de $Na^+$ et $Cl^-$ avec les particules B1 en surface de la particule.....	66

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Propriétés mécaniques de la cellulose et autres matériaux de renforts.....	5
1.2 Paramètres cristallographiques de la cellulose I <sub>α</sub> et I <sub>β</sub> .....	6
1.3 Morphologie de nanocristaux de cellulose selon la source de la fibre .....	9
2.1 Equilibrium distances (Å) and interaction energies (kJ/mol) of the monohydrated complexes for the various computational methods used. ....	37
2.2 Benchmarking of the PBE-D and B3LYP/6-31G* methods equilibrium distances (Å) and interaction energies (kJ/mol) of water and sodium with the small model fragments and adsorption energies with the (1 1 0) cellulose surfaces.....	47
2.3 Equilibrium distances (Å) and interaction energies (kJ/mol) of water and sodium with the (1 -1 0) cellulose surface.....	50
3.1 Particules mésoscopiques utilisés lors des simulations .....	56
3.2 Paramètres d'interactions covalentes utilisés pour les simulations .....	57
3.3 Paramètres d'interactions angulaires utilisés pour les simulations.....	57
3.4 Paramètres d'angles de torsion utilisés pour les simulations.....	58
3.5 Paramètres d'interactions ( <i>D</i> <sub>0</sub> ) de van der Waals des particules mésoscopique en kcal/mol.....	59
3.6 Paramètres cristallographiques simulés et expérimentaux de la cellulose cristalline .....	65

# LISTE DES ÉQUATIONS

Eq. (1.1)	$\lambda = nP \sin \theta$ .....	12
Eq. (1.2)	$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(r_i, r_j) \right] \psi = E\psi$ .....	17
Eq. (1.3)	$n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r)$ .....	18
Eq. (1.4)	$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{connu}}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}]$ .....	18
Eq. (1.5)	$E_{\text{connu}}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar}{m} \sum_i \int \psi_i \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r) n(r) d^3r + \frac{e^2}{2m} \iint \frac{n(r)n(r')}{ r-r' } d^3r d^3r' + E_{\text{ion}}$ ..	19
Eq. (1.6)	$V_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = V_{\text{XC}}^{\text{LDA}} + \alpha_1 (E_{\text{X}}^{\text{Hartree-Fock}} - V_{\text{X}}^{\text{LDA}}) + \alpha_2 (V_{\text{X}}^{\text{GGA}} - V_{\text{X}}^{\text{LDA}}) + \alpha_3 (V_{\text{C}}^{\text{GGA}} - V_{\text{C}}^{\text{LDA}})$ .....	21
Eq. (2.1)	$\Delta E_{\text{interaction}} = E_{\text{Total}} - (E_{\text{Fragment}} + E_{\text{H}_2\text{O}})$ .....	33
Eq. (3.2)	$E = \frac{K_0}{2} (R - R_0)^2$ .....	56
Eq. (3.3)	$E = \frac{K_0}{2} (\cos \theta - \cos \theta_0)^2$ .....	56
Eq. (3.4)	$E = \frac{1}{2} \sum_j \left\{ B_j \left( 1 + \cos [n_j \varphi - \varphi_0] \right) \right\}$ .....	57
Eq. (3.5)	$E = D_0 \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right]$ .....	58
Eq. (3.6)	$E = C \frac{q_i q_j}{\epsilon R}$ .....	58
Eq. (3.7)	$x_\alpha x_\beta \rho g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(r - r_i + r_j) \right\rangle$ .....	63

## LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

$\alpha_1, \alpha_2$ et $\alpha_3$	Paramètres empiriques de la fonctionnelles B3LYP
$\Delta E_{\text{interaction}}$	Énergie d'interaction entre 2 fragments
${}^4C_1$	Conformation chaise d'une cycle à 6
6-31+G*	Un jeu de basé utilisé en modélisation moléculaire
6-311++G**	Un jeu de basé utilisé en modélisation moléculaire
6-31G*	Un jeu de basé utilisé en modélisation moléculaire
$a, b$ et $c$	Paramètres de longueurs cristallographique
AM1	Austin Model 1, une méthode de calcul semi-empirique
aug-cc-pVTZ	Jeu de base pour calculs <i>ab initio</i>
B1, B2 et B3	Particules mésoscopiques de la cellulose
B3LYP	Becke, 3 paramètres, Lee, Yang et Parr, une fonctionnelle de DFT
$B_j$	Barrière énergétique d'un angle de torsion
BLYP	Becke, Lee, Yang et Parr, une fonctionnelle de DFT
$C$	Constante
cc-pVTZ	Jeu de base pour calculs <i>ab initio</i>
CCSD(T)	Théorie du cluster couplé, une méthode de calcul post-Hartree-Fock
CNC	Cellulose nanocristalline
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
$\cos \theta_0$	Valeur d'angle à l'équilibre
CP/MAS	Cross angle/magic angle spinning, une méthode de spectroscopie à résonance magnétique nucléaire
CT	Complexe enzymatique terminal
C <sub>x</sub>	Atome de carbone numéroté de la cellulose où x est un nombre
$D_0$	Énergie de dissociation avec considération le point zéro
$D_e$	Énergie de dissociation
DFT	Density functional theory, une méthode de calcul quantique

$E$	Énergie
$E_A$	Module élastique longitudinal
$E_{\text{connu}}$	Énergie de termes connus
$E_{\text{Fragment}}$	Énergie du fragment cellulosique
$E_{\text{H}_2\text{O}}$	Énergie de la molécule d'eau
$E_{\text{Ion}}$	Énergie d'interaction électrostatique entre deux noyaux atomiques
$E_T$	Module élastique transversal
EtOH	Éthanol
$E_{\text{Total}}$	Énergie totale du système
$E_{\text{XC}}$	Énergie d'échange-corrélation
$E\psi$	Énergie de la fonction d'onde
$g(r)$	Fonction de distribution radiale
GGA	Generalized Gradient approximation, une approximation utilisée en DFT
$gt$ , $gg$ et $tg$	Rotamères du groupement hydroxyméthyle de la cellulose
$I_a$ et $I_b$	Formes cristallines de cellulose
$K_0$	Énergie d'un minimum de puits de potentiel harmonique
kcal	Kilocalorie
kJ	Kilojoule
LDA	Local Density approximation, une approximation utilisée en DFT
$m$	Masse d'un électron
M06-2X	Une fonctionnelle de DFT
MP2	Théorie de la perturbation de Møller-Plesset, une méthode de calcul <i>ab initio</i>
$N$	Nombre d'électrons
$n$	Indice de réfraction d'un film de cellulose nanocristalline
NaBr	Bromure de sodium
NaBrO	Hypobromite de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaClO	Hypochlorite de sodium
$n_j$	Périodicité d'une rotation d'angle dièdre



$O_x$	Atome de carbone numéroté de la cellulose où x est un nombre
$P$	Longueur du pas de vis
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof, une fonctionnelle DFT
PM3	Parametrisation Model 3, une méthode de calcul semi-empirique
PM6	Parametrisation Model 6, une méthode de calcul semi-empirique
PW91	Perdew-Wang 91, une fonctionnelle DFT
$q$	Charge
$r$	Distance entre deux particules
$R_0$	Distance à l'équilibre
$r_e$	Distance internucléaire à l'équilibre
RM1	Recife Model 1, une méthode de calcul semi-empirique
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
RPA	Random Phase Approximation, une approximation utilisée en DFT
S	Particule mésoscopique de groupement sulfate de surface
TEMPO	2,2,6,6-tetraméthylpiperidine-1-oxyle
TPSS	Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria, une fonctionnelle DFT
$U(r_i, r_j)$	Énergie d'interaction entre les électrons
$V$	Volume d'une maille cristalline élémentaire
$V(r_i)$	Énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques
W	Particule mésoscopique d'eau
WM	Charge partielle négative mésoscopique sur une molécule d'eau
WP	Charge partielle positive mésoscopique sur une molécule d'eau
$x_\alpha$ et $x_\beta$	Fractions molaires
$Z$	Nombre de molécules dans une maille élémentaire cristalline
$\alpha, \beta$ et $\gamma$	Paramètres d'angles cristallographique
$\beta$ -1,4	Position du lien glycosidique dans un saccharide
$\epsilon$	Constante diélectrique
$\theta$	Angle de vision d'un film de cellulose nanocristalline
$\lambda$	Longueur d'onde de réflexion
$\rho$	Masse volumique
$\sigma_f$	Résistance à la traction

$\varphi_0$	Angle de torsion à l'équilibre
$\psi$	Fonction d'onde
$\omega$ B97X-D	Fonctionnelle de DFT
$\hbar$	Constante de Planck réduite
$\nabla_i^2$	Énergie cinétique des électrons
$V_X^{GGA}$	Énergie d'échange GGA
$E_X^{\text{Hartree-Fock}}$	Énergie d'échange Hartree-Fock
$V_X^{\text{LDA}}$	Énergie d'échange LDA
$V_{XC}^{\text{LDA}}$	Énergie d'échange-corrélation de l'approximation LDA
$V_{XC}^{\text{B3LYP}}$	Énergie d'échange-corrélation de la fonctionne B3LYP
$V_C^{GGA}$	Énergie de corrélation GGA
$V_C^{\text{LDA}}$	Énergie de corrélation LDA

## RÉSUMÉ

La cellulose nanocristalline est un nouveau nanomatériau qui provient d'une ressource renouvelable, le bois. Ce matériau possède d'excellentes propriétés mécaniques et montre des phénomènes d'auto-assemblage spectaculaires, conduisant à la formation de suspensions liquides. Ces mêmes suspensions sont capables de former des phases cholestériques, un type de crystal liquide [1]. L'objectif de cette maîtrise est donc d'augmenter les connaissances de la structure sur la surface des cristaux et d'établir des outils de simulations classiques, qui permettraient d'explorer les propriétés de la cellulose nanocristalline. Ce mémoire de maîtrise est construit comme suit. Le premier chapitre, tout d'abord, est consacré à la cellulose et aux méthodes de simulations moléculaires. Une attention particulière est portée aux méthodes DFT et mésoscopique, qui sont principalement utilisées dans ce travail. Le deuxième chapitre fait la synthèse de nos travaux effectués sur la cellulose cristalline à l'aide des méthodes DFT et est écrit sous forme d'article scientifique. Le troisième chapitre traite de la simulation mésoscopique de cellulose nanocristalline. Ultimement, ce mémoire contient une conclusion globale dans le quatrième chapitre.

Dans notre étude à l'échelle quantique, nous avons tout d'abord testé diverses méthodes de calculs. Nos résultats indiquent que la fonctionnelle DFT B3LYP est une méthode efficace et adaptée à nos besoins. Ensuite, des petits modèles de cellulose cristalline sont modélisés à l'aide de cette fonctionnelle. L'énergie d'adsorption de l'eau et d'un cation sodium sur la surface est également calculée. Nos résultats indiquent que les deux surfaces hydrophiles de la cellulose ne sont pas équivalentes et que les énergies d'adsorption sont plus fortes sur la surface  $(1\ \bar{1}\ 0)$ . Sur les surfaces qui contiennent des carboxylates ou des sulfates, on observe également un changement dans le réseau de liens hydrogènes intramoléculaires de la cellulose.

Ensuite, un modèle mésoscopique de cellulose cristalline a été adapté pour la suite de logiciels de modélisation moléculaire. Le champ de force utilisé pour décrire la cellulose est alors testé pour son aptitude à reproduire la structure cristallographique de la cellulose. Le comportement ionique autour de la particule est aussi étudié. Les résultats obtenus à partir de dynamique moléculaire indiquent que la structure cristalline n'est pas totalement bien reproduite par rapport à la structure publiée [2]. Cependant, le modèle mésoscopique semble capturer les interactions électrostatiques de façon qualitative puisque l'on observe que les particules chargées positivement se retrouvent plus près de la nanocellulose cristalline chargée négativement. Le développement de cet outil de simulation semble prometteur pour permettre le développement et l'étude de composites contenant ce nanomatériau.

Mots clés : Cellulose, nanomatériau, modélisation moléculaire, DFT, mésoscopique

## CHAPITRE I

### PRÉSENTATION DE LA CELLULOSE ET DES MÉTHODES DE MODÉLISATION MOLECULAIRE

#### 1.1 La cellulose

##### 1.1.1 Structure et fonction du polymère

La cellulose est le matériau organique le plus abondant produit dans la biosphère avec une production annuelle de plus de 75 milliards de tonnes [3]. La cellulose est le constituant principal des plantes supérieures, donc le bois, et est aussi largement répandue dans le manteau externe de quelques invertébrés marins. Elle peut aussi être retrouvée dans autres organismes tels que divers algues, mousses et même certaines bactéries. La cellulose, de façon générale, est de nature fibreuse, résistante et insoluble. Elle joue un rôle très important dans le maintien de l'intégrité structurale des parois cellulaires de plantes. Pour mieux comprendre à quel niveau la cellulose se situe dans une espèce végétale, la figure 1.1 montre différents constituants d'un arbre à différents ordres de grandeur.

La cellulose fut découverte et isolée en 1838 par le chimiste français Anselme Payen. Depuis, les propriétés physiques et chimiques de ce polymère ont été étudiées extensivement. Encore aujourd'hui, des progrès constants sont faits sur les voies de biosynthèse de ce polymère, et son assemblage en structures supramoléculaires [4-6]. Des avancements en matière de traitement de la biomasse pour production de produits finis à base de ressources renouvelables [7-9] ou bien pour des applications énergétiques [10,11] sont des domaines de recherche très actifs présentement.

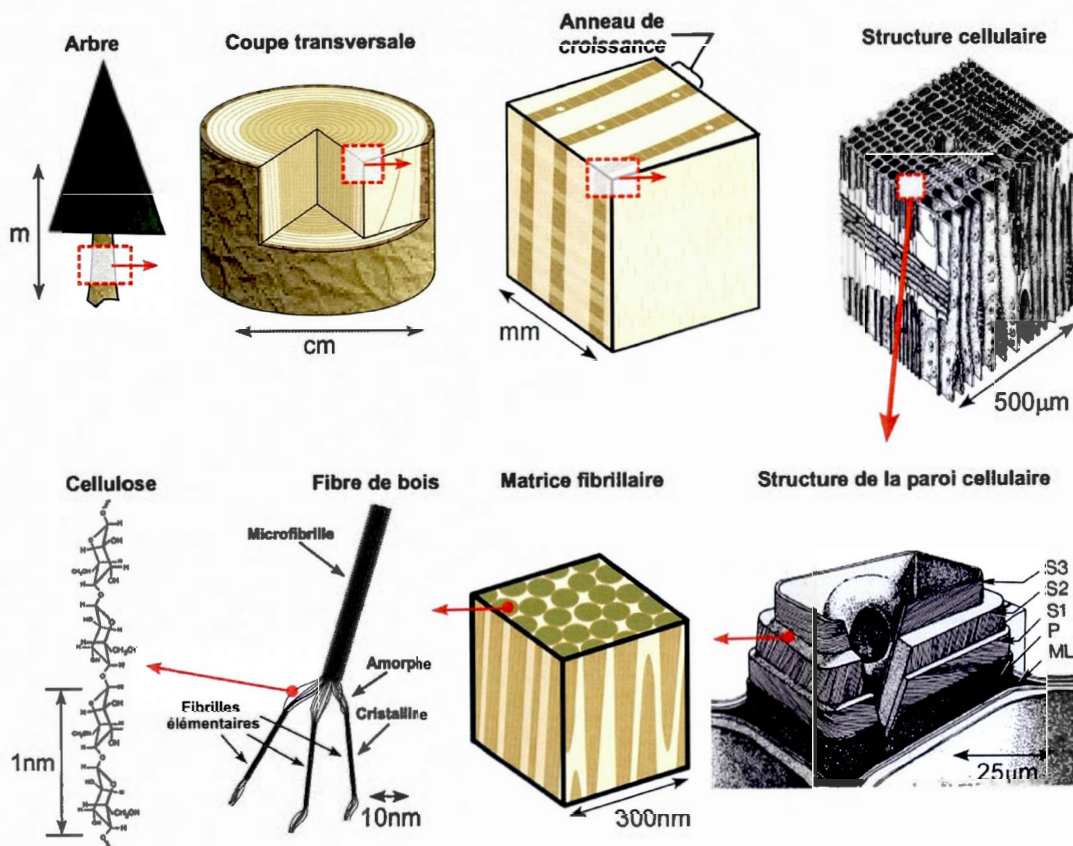


Figure 1.1 Schéma de la structure hiérarchique d'un arbre [12].

Chimiquement, la cellulose est un homopolymère linéaire d'un grand poids moléculaire qui consiste d'unités D-glucopyranoses formant des liens glycosidiques en position  $\beta$ -1,4 avec chaque saccharide vrillé de  $180^\circ$  par rapport aux autres. L'unité répétitive de la cellulose est donc désignée comme étant la cellobiose, montrée sur la figure 1.2. Chaque chaîne de cellulose possède une symétrie directionnelle, de par la succession de liens  $\beta$ -1,4. Une chaîne cellulosique possède aussi deux unités terminales différentes, l'extrémité non-réductrice qui contient 2 groupements hydroxyles et l'autre extrémité qui contient une fonction réductrice, comme un hémiacétal. Le degré de polymérisation de ce polymère se situe généralement entre 10 000 unités glucoses pour le coton. Des chaînes plus courtes sont également retrouvées selon la source de fibre de cellulose, comme dans le bois, où l'on retrouve des chaînes contenant de 3000 à 5000 glucoses. Les sucres adoptent tous une conformation chaise typique  ${}^4C_1$  ce qui fait en sorte que les groupements hydroxyles présents sur le cycle



sont en position équatoriale. Ces groupements hydroxyles permettent la formation de liens hydrogènes intramoléculaires qui stabilisent la structure du biopolymère [3]. Chaque unité de saccharide possède une partie exocyclique, soit le carbone #6 qui contient une fonction hydroxyle. Ce groupement hydroxyméthyle est libre de rotation et dans la cellulose naturelle, il peut adopter trois configurations différentes (*gt*, *gg* et *tg*) qui sont présentées dans la figure 1.3. La façon de désigner la conformation du groupe hydroxyméthyle est en fonction de la position de l'oxygène O<sub>6</sub>, qui peut être soit *gauche* ou *trans* par rapport à O<sub>5</sub> et C<sub>4</sub>. Ainsi, dans une conformation *gt*, le O<sub>6</sub> est *gauche* au O<sub>5</sub> et *trans* au C<sub>4</sub>. Dans la conformation *gg* O<sub>6</sub> est *gauche* pour les deux points de repère tandis que pour *tg*, O<sub>6</sub> est *trans* à O<sub>5</sub> et *gauche* à C<sub>4</sub>. La position de ce groupement montre une certaine importance pour l'arrangement supramoléculaire de la cellulose. En effet, une étude CP/MAS RMN <sup>13</sup>C sur la cellulose montre que dans une fibre avec un haut taux de cristallinité, la conformation *tg* est privilégiée et qu'il n'y a pas de conformation préférentielle pour une fibre amorphe [13].

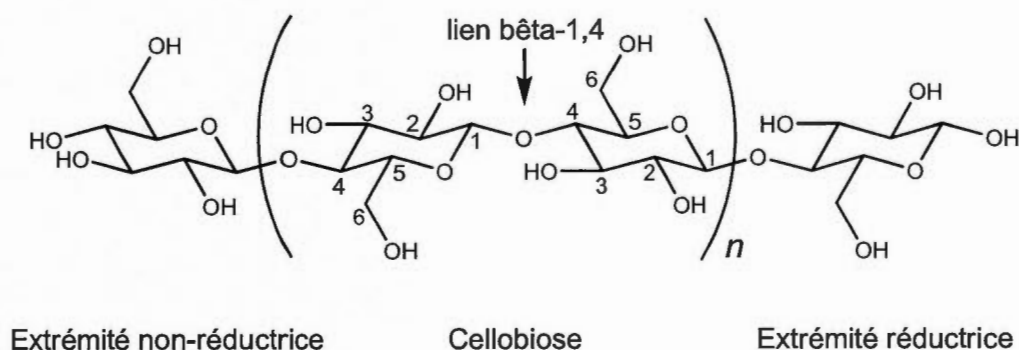


Figure 1.2 Structure du polymère de cellulose avec atomes numérotés.

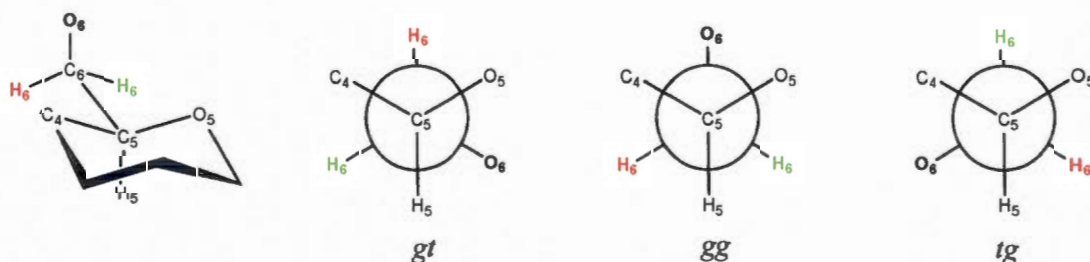


Figure 1.3 Configurations rotamériques possibles du groupement hydroxyméthyle en C<sub>6</sub>.

Par le biais de liens hydrogènes et attractions de van der Waals, la cellulose a aussi tendance à s'agencer en structures supramoléculaires contenant plusieurs chaînes puisque celle-ci possède une grande affinité pour elle-même. La figure 1.4 montre l'agencement possible de chaînes de cellulose pour former une microfibrille lors de la biosynthèse du matériau. En général, ce procédé implique l'extrusion de la cellulose par un complexe enzymatique terminal (CT), où la polymérisation a lieu [14,15]. Par la suite, les chaînes de cellulose nouvellement produites s'agencent en feuillet, indiqué sur la figure 1.3 en a). Ces feuillets cristallisent enfin en fibrilles élémentaires qui contiennent environ 36 chaînes de cellulose. La source de la cellulose peut influencer la taille de ces structures. Ces petites fibrilles peuvent ensuite s'auto-assembler en structures fibrillaires plus grandes. Le matériau résultant est largement cristallin, avec peu de régions amorphes.

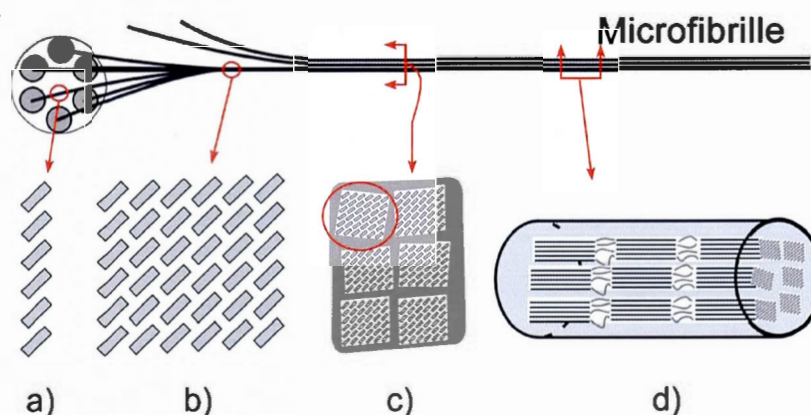


Figure 1.4 Structure fibrillaire de la cellulose. Lors de la biosynthèse du polymère, des feuillets (a) sont formés. Ensuite ces feuillets s'assemblent en fibrille élémentaire (b) et ceux-ci peuvent s'assembler en structures plus grandes (c). Finalement, une microfibrille (d) contenant des zones cristallines et amorphes est le résultat de l'assemblage de tous ces sous-éléments.

La forte cristallinité de la cellulose est la raison pour laquelle le matériau est très performant mécaniquement. Le tableau suivant compare certaines propriétés mécaniques de la cellulose

cristalline par rapport à d'autres matériaux employés comme renforts dans certains composites.

Tableau 1.1 Propriétés mécaniques de la cellulose et autres matériaux de renforts [9].

Matériau	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\sigma_f$ (GPa)	$E_A$ (GPa)	$E_T$ (GPa)
Fibre de kevlar-49	1,4	3,5	124–130	2,5
Fibre de carbone	1,8	1,5–5,5	150–500	–
Fil de fer	7,8	4,1	210	–
Argile nanométrique	–	–	170	–
Nanotubes de carbone	–	11–63	270–950	0,8–30
Nanowhiskers de bore	–	2–8	250–360	–
<b>Cellulose cristalline</b>	<b>1,6</b>	<b>7,5–7,7</b>	<b>110–220</b>	<b>10–50</b>

$\rho$  = masse volumique,  $\sigma_f$  = résistance à la traction,  $E_A$  = module élastique longitudinal,  $E_T$  = module élastique transversal

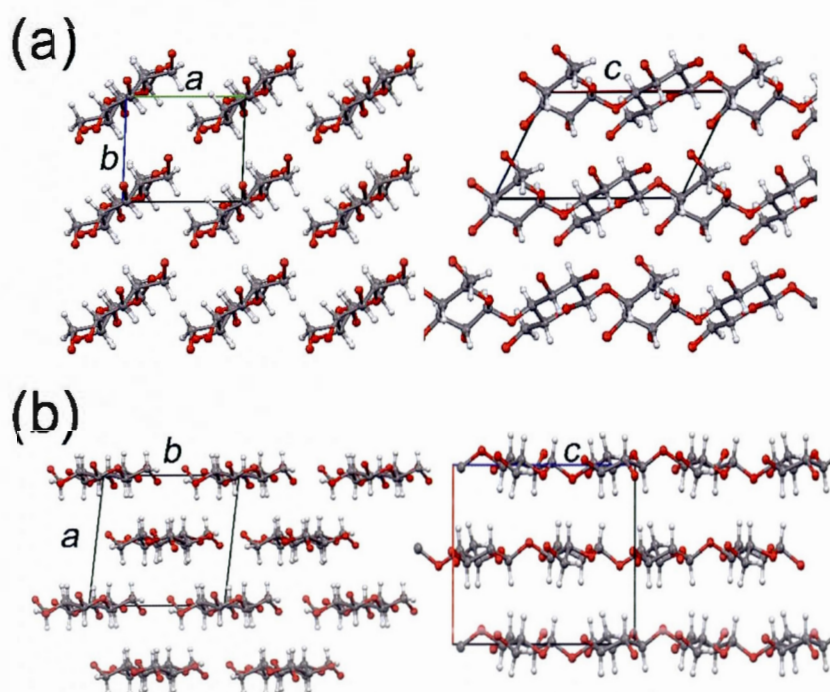
La structure cristalline de la cellulose naturelle se nomme la cellulose I. Celle-ci vient en deux polymorphes différents, soient les formes  $I_\alpha$  et  $I_\beta$ . Bien que la cellulose fut découverte il y près de 2 siècles, sa structure cristalline exacte demeurerait un mystère. Ce n'est qu'en 2002, qu'un groupe de chercheurs ont réussi à obtenir les coordonnées cristallographiques de ce matériau par synchrotron à rayon x [2,16]. La structure de ces allomorphes de la cellulose est montrée dans la figure 1.5 et les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 1.2.

La structure  $I_\alpha$  est généralement trouvée dans des algues ou certaines bactéries tandis que  $I_\beta$  est la forme prédominante dans le bois. La forme cristalline  $I_\alpha$  possède une maille triclinique du groupe de symétrie P1 et ne contient une seule chaîne de cellulose. La forme cristalline  $I_\beta$  quant à elle, possède deux chaînes cellulosiques indépendantes dans une maille monoclinique. Son groupe de symétrie cristallographique est le P2<sub>1</sub>. Dans ce polymorphe, le paramètre cristallin  $a$  indique la distance entre deux feuillets de cellulose qui sont liés par le biais de forces de van der Waals et  $b$  indique la distance interchaînes, où ces mêmes chaînes polymériques sont liées par un réseau de liaisons hydrogènes coopératifs indiqués dans la figure 1.6. Dans les deux cristaux illustrés à la figure 1.5, le paramètre  $c$  désigne la direction de la chaîne.



Tableau 1.2 Paramètres cristallographiques de la cellulose  $I_\alpha$  et  $I_\beta$ .

Paramètre cristallin	$I_\alpha$	$I_\beta$
Symétrie de la maille	P1	P2 <sub>1</sub>
$Z$	1	2
$a$ (Å)	6,717(7)	7,784(8)
$b$ (Å)	5,962(6)	8,201(8)
$c$ (Å)	10,400(6)	10,380(10)
$\alpha$ (°)	118,08(5)	90
$\beta$ (°)	114,80(5)	90
$\gamma$ (°)	80,37(5)	96,5
$V$ (Å <sup>3</sup> )	333,3(6)	658,3(11)

Figure 1.5 Structure cristallographique de la cellulose  $I_\alpha$  (a) et de la cellulose  $I_\beta$  (b).

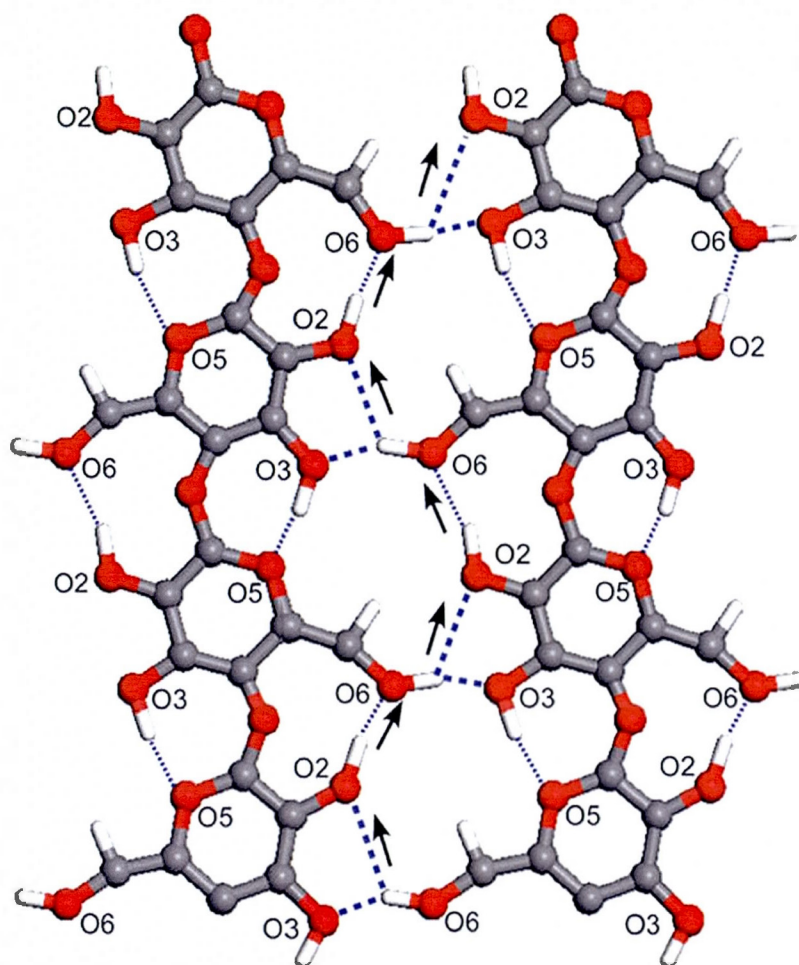


Figure 1.6 Réseau de liaisons hydrogènes de la cellulose cristalline I<sub>β</sub> [2].

### 1.1.2 La cellulose à l'échelle nanométrique

Une fibre de cellulose naturelle contient à la fois des régions amorphes et cristallines. La vaste majorité de la fibre contient des zones cristallines qui peuvent être de quelques dizaines à quelques centaines nanomètres de longueur. Ces zones de la fibre peuvent être extraites par traitement acide qui hydrolyse préférentiellement les liaisons glycosidiques des zones

amorphes, moins résistantes chimiquement puisqu'elles sont plus accessibles [17]. Le processus d'isolation de cellulose nanocristalline (CNC) à partir d'une fibre est schématisé dans la figure 1.7.

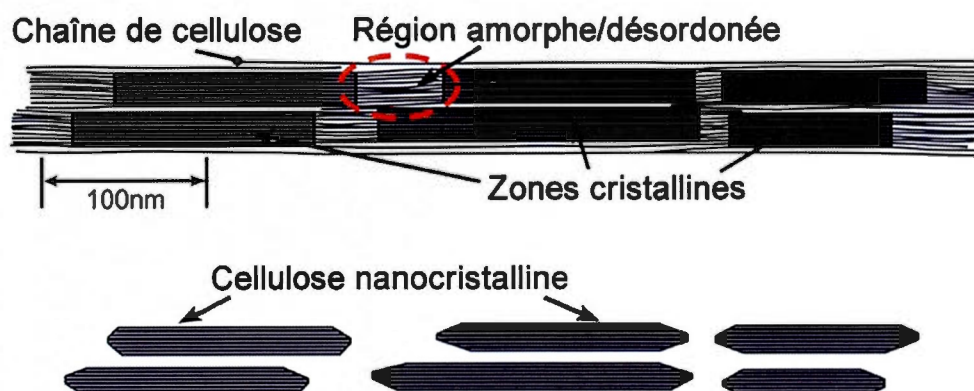


Figure 1.7 Formation de cellulose nanocristalline par hydrolyse acide [9].

La nanocellulose cristalline est une particule acirculaire en forme de bâtonnets (figure 1.8) dont la longueur peut varier selon la source de la cellulose. Les différentes dimensions selon la source du matériau sont reportées dans le tableau 1.3. Pour une nanoparticule de cellulose provenant du bois, la longueur varie entre 100 et 200 nm. Un nanocristal venant du bois contient généralement 36 chaînes de cellulose avec une section de surface carrée qui montre deux surfaces différentes, soient la  $(1\ 1\ 0)$  et la  $(1\ \bar{1}\ 0)$  (ou  $(1\ -1\ 0)$ ) (figure 1.9).

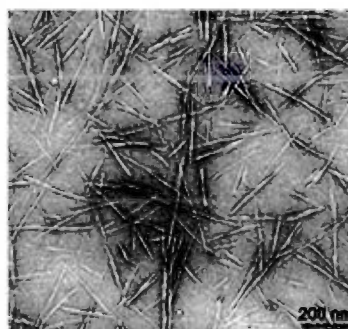


Figure 1.8 Micrographie par transmission électronique de cellulose nanocristalline [18].

Tableau 1.3 Morphologie de nanocristaux de cellulose selon la source de la fibre [3].

Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
Bactérie	100–1000	10–50
Cotton	100–150	5–10
Cellulose microcristalline	35–265	3–48
Ramie	150–250	6–8
Sisal	100–500	3–5
Tunicata	1160	16
<i>Valonia</i>	>1000	10–20
Bois résineux	100–200	3–4
Bois feuillu	140–150	4–5

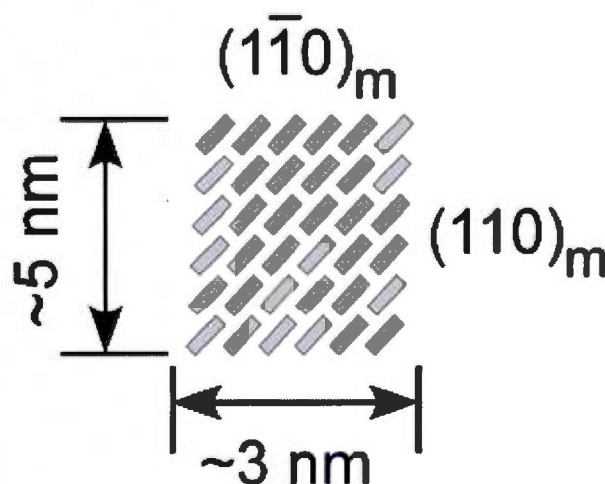


Figure 1.9 Morphologie d'un nanocristal idéal provenant du bois [3].

Plusieurs types d'acides peuvent être utilisés pour la préparation de nanocristaux de cellulose. Le plus utilisé présentement est l'acide sulfurique [1,19] bien que l'utilisation l'acide chlorhydrique [20], d'acide phosphorique [21] et d'acide bromhydrique [22] est aussi documentée. Il existe également une méthode pour préparer des nanocristaux de cellulose à l'aide d'un persulfate d'ammonium inorganique [23]. L'utilisation de l'acide chlorhydrique donne naissance à des particules qui sont difficiles à disperser en milieu aqueux. Elles ont tendance à flocculer. L'emploi de l'acide sulfurique introduit aussi des esters de sulfates sur la



surface des cristaux, qui sont chargés négativement en milieu aqueux. Ceci rend les particules plus faciles à disperser dans l'eau, puisque les cristaux maintenant chargés négativement se répulsent. Généralement, la concentration utilisée lors de l'hydrolyse est d'environ 65% [24,25]. La température et le temps de réaction a aussi une influence sur la taille des cristaux. Plus la température est élevée et le temps de réaction long, plus petit sont les nanocristaux. On observe également une hausse de la densité de charges négatives sur la surface des particules [26].

La cellulose nanocristalline possède une grande surface spécifique et celle-ci est réactive chimiquement. Il est possible de greffer chimiquement différentes espèces chimiques afin de conférer au matériau les propriétés souhaitées ou pour augmenter sa compatibilité dans d'autres matrices. Outre la sulfatation de ces nanoparticules, une autre méthode qui peut introduire des charges négatives à la surface des nanocristaux est l'oxydation sélective des hydroxyles placés en C<sub>6</sub> par un radical stable, le 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine-1-oxyle (TEMPO) en présence de NaBr et de NaClO [27-29]. Cette réaction (figure 1.10) oxyde les alcools primaires de la cellulose en acides carboxyliques, qui sont chargés négativement lorsque les nanocristaux sont placés dans l'eau. La morphologie des cristaux demeure inchangée lors de cette modification chimique. Cette réaction est une méthode couteuse pour pouvoir mieux disperser la cellulose nanocristalline du au prix de catalyseur TEMPO. De plus, celui-ci ne peut être que partiellement recyclé.

Diverses autres fonctionnalisations sont possibles sur la surface de cellulose nanocristalline. Il est possible d'introduire des charges positives sur la surface des nanocristaux à l'aide d'ammonium quaternaire [30]. Ce type de modification donne des cristaux avec des propriétés différentes des cristaux chargés négativement, notamment la dispersibilité dans des solvants organiques. Il est possible d'observer une gélification des nanocristaux lorsqu'une concentration critique est atteinte. Il est également possible d'acétyler la surface de la cellulose soit par l'utilisation d'anhydride acétique [31,32] ou bien par estérification de Fisher [33]. L'estérification des surfaces sert principalement à contrôler la solubilité du matériau dans divers milieux. La surface des cristaux peut aussi être modifiée par des silanes. La silanisation de la cellulose sert à contrôler les propriétés dispersives du matériau en milieu organique et à augmenter les propriétés mécaniques de certains nanocomposites [34]. La

figure 1.11 fait une synthèse des modifications les plus communes sur la surface de la cellulose nanocristalline.

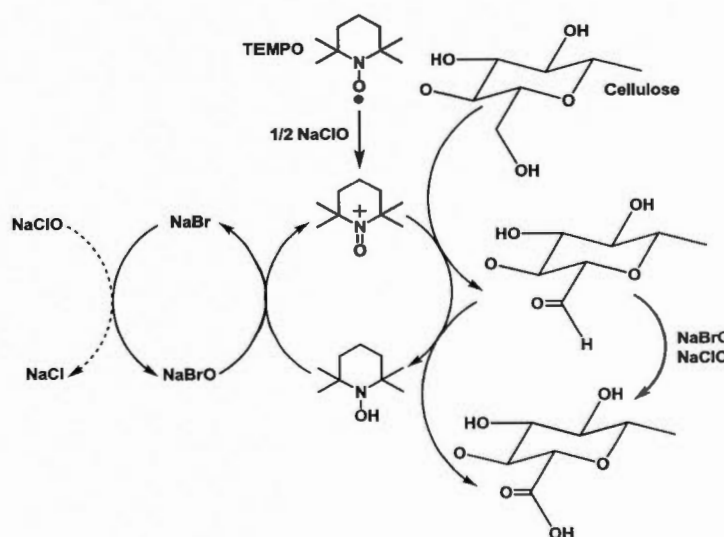


Figure 1.10 Oxydation régiosélective de l'alcool primaire en  $\text{C}_6$  par le système catalytique TEMPO/NaBr/NaClO en acide carboxylique.

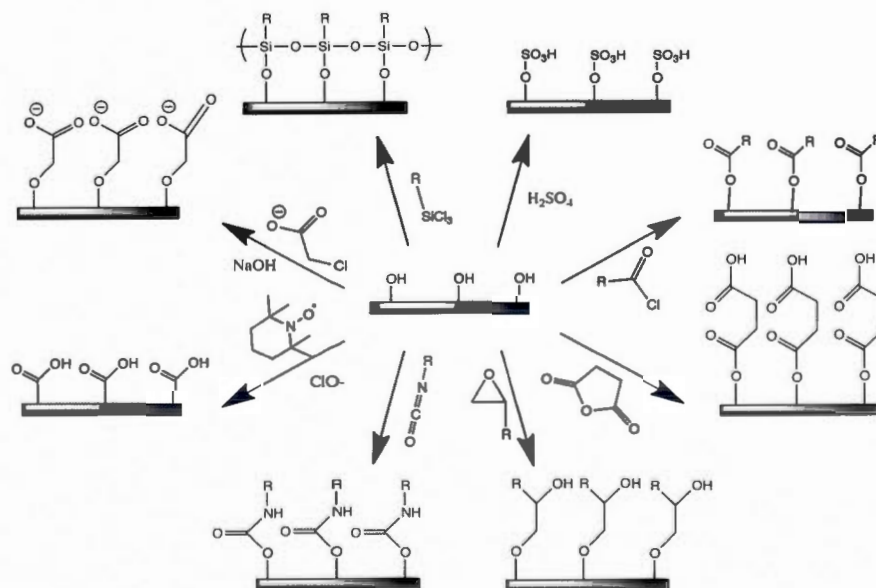


Figure 1.11 Modification chimique possible de la surface de cellulose nanocristalline [9].

### 1.1.3 Propriétés d'auto-assemblage de la cellulose nanocristalline

Les dispersions de cellulose nanocristalline montrent des propriétés d'auto-assemblage particulières. En effet, l'évaporation du solvant dans suspension de nanocristaux chargés négativement provoque l'apparence d'une phase liquide cristalline, due au fait que les nanocristaux de cellulose doivent adopter une configuration spécifique afin de minimiser les répulsions électrostatiques. Ce phénomène est également observé pour d'autres particules rigides ayant une forme de bâtonnet similaire à celle de la cellulose nanocristalline [35]. Plus précisément, la phase liquide cristalline est de nature chirale nématique, aussi appelée cholestérique [1]. Dans un brevet déposé par Jean-François Revol et *al.* [36], une méthode a été mise au point pour produire des films solides, avec des propriétés optiques variables à partir de suspensions de nanocristaux de cellulose sulfatés. Dans une autre étude publiée par le même auteur [37], celui-ci démontre qu'il est possible de décaler la couleur de réflexion de films solides vers le bleu par ajout de chlorure de sodium, montrés sur la figure 1.12.

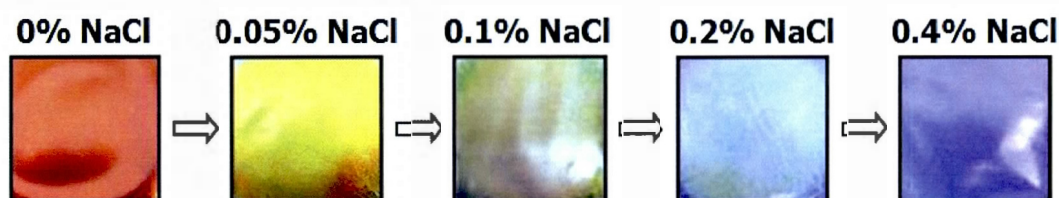


Figure 1.12 Couleurs des films de nanocellulose cristalline selon la concentration de NaCl ajoutée.

La structure chirale nématique des nanocristaux de cellulose en suspension (figure 1.13) consiste en plusieurs plans de cristaux alignés dans la même direction. Ces plans sont tournés les uns par rapport aux autres, perpendiculairement à l'axe directeur aussi appelé axe chiral nématique. La couleur de réflexion est donnée par la relation suivante [38]:

$$\text{Eq. (1.1)} \quad \lambda = nP \sin \theta$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde de réflexion,  $n$  est l'indice de réfraction du film,  $P$  est la longueur du pas de vis de la structure hélicoïdale de la cellulose nanocristalline et  $\theta$  est l'angle de vision. Étant donné que la longueur d'onde de réflexion des films diminue lors de l'ajout de

NaCl, le pas de vis doit aussi diminuer. Ceci s'explique par le fait que le chlorure de sodium augmente la force ionique de la suspension et masque en partie les charges négatives sur la surface des bâtonnets de cellulose. Par ce fait, les cristaux se retrouvent plus proches les uns les autres puisque les répulsions électrostatiques sont diminuées. De plus, les films montrent aussi des propriétés iridescentes; la longueur d'onde de réflexion du film varie en fonction de l'angle de vision et/ou d'illumination [3,9,39].

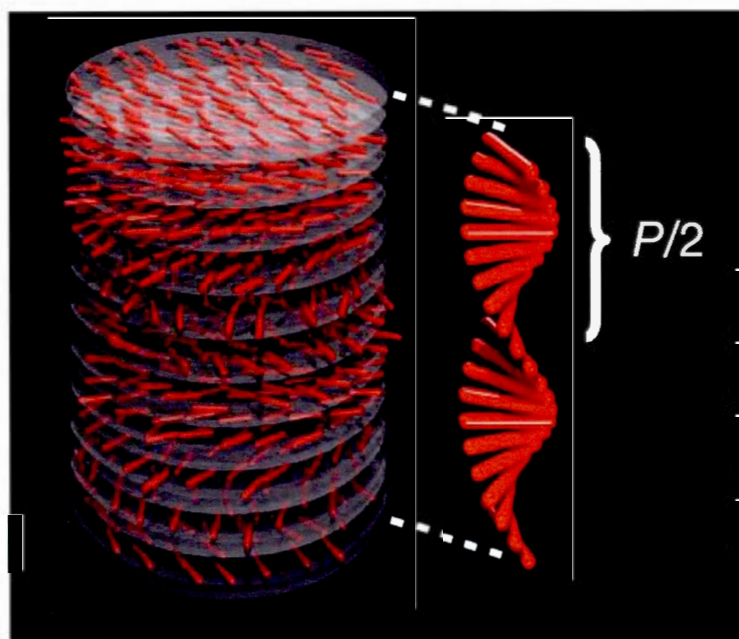


Figure 1.13 Structure liquide cristalline chirale nématique d'une suspension de cellulose nanocristalline. Chaque bâtonnet rouge représente un cristal [40].

La couleur de réflexion de films basés sur la cellulose nanocristalline peut aussi être modifiée par d'autres façons qu'en ajoutant du chlorure de sodium dans la suspension. D'autres électrolytes tels que le chlorure de potassium ou des sels d'ammonium peuvent aussi être utilisés, avec le même effet sur les suspensions: ces électrolytes masquent également la répulsion électrostatique entre les cristaux de cellulose [41-43]. Il est également possible de contrôler les propriétés optiques par sonication des suspensions. Ce type de traitement physique a pour effet d'augmenter le pas de vis  $P$  de la phase chirale nématique et par



conséquent, la longueur d'onde de réflexion est décalée vers le rouge [44]. Le mécanisme proposé pour l'augmentation du pas de vis de la structure chirale nématique est montré dans la figure 1.14. Le mécanisme propose que le traitement aux ultrasons perturbe la double couche ionique près de la surface des cristaux facilite le transfert d'électrolytes vers le solvant ce qui facilite la répulsion entre les cristaux.

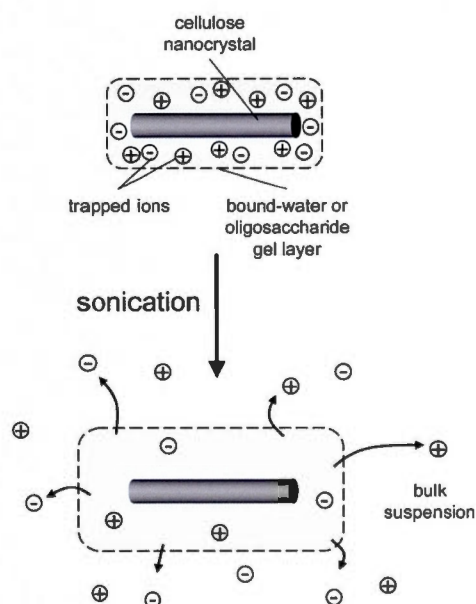


Figure 1.14 Effet des ultrasons sur l'enveloppe électrolytique de nanocristaux de cellulose [44].

## 1.2 Méthodes de modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire permet d'élucider des structures ou des mécanismes réactionnels qui seraient impossibles, ou très difficiles d'observer expérimentalement. La modélisation peut aussi aider à élucider un phénomène méconnu. Dans le cas de la nanocellulose cristalline, l'effet sur la structure atomique de la surface de différentes modifications chimiques est difficile d'observer directement. De plus, le changement d'affinité entre l'eau et les ions et la surface du matériau est aussi difficilement quantifiable avec une expérience. Il existe plusieurs outils de simulations moléculaires qui comportent leurs lots de forces et

limitations. Les méthodes de modélisation à l'échelle quantique telles que les méthodes *ab initio*, et la théorie de la fonctionnelle de la densité sont les méthodes de calculs les plus rigoureuses et les plus coûteuses au point de vue de temps de calcul. Celles-ci ont cependant un plus grand pouvoir de prédiction que les méthodes de simulations classiques (mécanique classique et mésoscopique). Cette section est consacrée à la description des différentes méthodes de modélisation moléculaire avec une attention spéciale portée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité puisque cette dernière a été la plus sollicitée lors de projet de recherche.

### 1.2.1 *Ab initio*

Une méthode *ab initio* est une méthode qui décrit les systèmes directement à partir de principes théoriques sans inclusion d'observations expérimentales. Une méthode répandue pour effectuer un calcul *ab initio* est la méthode Hartree-Fock. Lors d'un tel calcul, la fonction d'onde de Schrödinger est utilisée pour représenter l'état du système. Ceci donne lieu à des calculs complexes qui se traduisent par des temps de calcul beaucoup plus longs que dans des méthodes plus empiriques. Puisque la solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est connue que pour des systèmes monoélectroniques, la fonction d'onde doit être représentée par des combinaisons linéaires de fonction gaussiennes qui représentent l'état du système électronique [45]. Ce sont ces fonctions gaussiennes qui décrivent les orbitales hydrogénoïdes d'un système moléculaire étudié. De plus, les méthodes *ab initio* emploient l'approximation de Born-Oppenheimer [45], dans laquelle on fixe la position des noyaux atomiques dans l'espace. Ceci amoindrit grandement la complexité temporelle dans les calculs de chimie quantique par ordinateur puisque les distances internucléaires deviennent des paramètres constants dans le calcul de la fonction d'onde. Outre la méthode Hartree-Fock, il existe également les méthodes dites «post Hartree-Fock». Ces méthodes incluent la théorie de la perturbation Møller-Plesset (MP) et la théorie du cluster couplé [46]. Ces dernières sont des méthodes extrêmement coûteuses en temps de calcul et sont l'état de l'art de la chimie quantique.

Un jeu de fonctions gaussiennes (communément appelé jeu de base) peut être modifié pour effectuer un calcul. Plus le nombre d'orbitales gaussiennes est grand servant à décrire les électrons du système étudié est grand, plus le calcul sera long et rigoureux mathématiquement. Un jeu de base est dénoté par une certaine nomenclature. Prenons comme exemple le jeu de base 6-31+G\*. Le premier terme, 6, indique que six combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes décrivent les électrons de cœurs. Les chiffres 3 et 1 indiquent que les termes de valences sont calculés en utilisant deux combinaisons linéaires impliquant respectivement trois et une orbitale de type gaussienne. Le symbole \* indique que des orbitales supplémentaires sont ajoutées. Dans ce cas-ci, ce sont des orbitales *d*. Des fonctions diffuses, qui servent à mieux représenter les orbitales plus éloignées du noyau atomique, peuvent aussi être utilisées. Elles sont dénotées par le signe + [45].

### 1.2.2 Semi-empirique

Une méthode semi-empirique utilise à la fois des données expérimentales et des calculs de mécanique quantique pour tenter de décrire un système moléculaire. L'utilisation de paramètres empiriques issus d'expérimentations permet de couper de longs calculs impliquant des fonctions d'ondes. En effet, dans une telle méthode on utilise un opérateur Hamiltonien et une fonction d'onde avec un jeu de base minimal où certains termes sont omis. C'est ici que les données expérimentales interviennent. Elles sont introduites dans les calculs pour corriger les erreurs engendrées par les approximations faites lors du calcul. Il est donc possible d'obtenir de bons résultats pour des ressources informatiques modérées [45].

L'avantage sur la mécanique moléculaire discutée au paragraphe 1.2.4, est que les processus électroniques peuvent être modélisés. Les méthodes semi-empiriques sont surtout utilisées pour l'optimisation de type de molécules variées, incluant des complexes de métaux de transition qui sont difficiles à reproduire avec une méthode de mécanique quantique pure. Parmi les divers jeux de paramètres disponibles, AM1 (Austin model 1)[47] et PM3 (Parametrisation Model 3)[48] étaient des méthodes largement utilisées. De nouveaux développements dans le domaine nous offrent de nouveaux jeux de paramètres revus et améliorés. Premièrement, il y a la méthode RM1 (Recife Model 1)[49] qui est essentiellement

le successeur d'AM1 et la méthode PM6 (Parametrisation Model 6)[50]. Cette dernière méthode est l'objet de plusieurs récentes améliorations surtout pour la description des liaisons hydrogènes et des interactions de van der Waals [51], tout cela dans le but d'obtenir une précision semblable à celle des méthodes de plus haut niveau, à plus faible coût informatique.

### 1.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité tient ses racines à partir de l'équation de Schrödinger. Pour des systèmes moléculaires où plusieurs électrons interagissent avec plusieurs noyaux, la fonction d'onde s'exprime comme suit [52]:

$$\text{Eq. (1.2)} \quad \left[ -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} U(r_i, r_j) \right] \psi = E\psi$$

Ici,  $m$  est la masse de l'électron,  $\hbar$  la constante de Planck réduite. Le premier terme entre crochets désigne l'énergie cinétique de chaque électron, le deuxième l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques et le dernier représente l'énergie d'interaction entre les différents électrons. Sous cette forme, la fonction d'onde décrit tous les électrons du système, et doit faire ceci pour 3 dimensions globales. Ainsi, la fonction d'onde complète pour une simple molécule de  $\text{CO}_2$  contient 66 fonctions dimensionnelles ( $3 \times 22$  électrons). Si l'on veut calculer les propriétés de matériaux, par exemple une surface de cuivre comprenant 100 atomes, la fonction d'onde compterait 8700 dimensions menant ainsi à des temps de calcul énormes. Ceci pose donc un problème pour la simulation de matériaux, en l'occurrence la cellulose, avec des méthodes de mécanique quantique.

La DFT règle le problème de la complexité dimensionnelle introduite par la fonction d'onde de Schrödinger. Selon le théorème de Hohenberg-Kohn, toutes les propriétés d'un système peuvent être déterminées si l'on connaît la densité électronique de celui-ci à son état fondamental. Des équations pour résoudre ce théorème numériquement par un processus itératif ont été développées par Kohn et Sham en 1965 [53]. Ces équations ont permis d'affirmer qu'il existe un moyen de transposer la fonction d'onde à une densité électronique,

en exprimant cette dernière par une fonctionnelle. Une fonctionnelle peut être vue comme une fonction de fonctions. En effet, en DFT, l'énergie du système est exprimée par  $E[n(r)]$ , ce qui se retrouve à être la fonctionnelle de la fonction  $n(r)$ , qui représente la densité électronique. Cette même densité électronique est exprimée par la fonction suivante [52]:

$$\text{Eq. (1.3)} \quad n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r)$$

Dans cette équation, les termes à l'intérieur de la sommation représentent la probabilité de retrouver un seul électron du système dans un point  $r$  de l'espace en 3 dimensions. Le facteur 2 apparaît pour tenir compte du spin des électrons. La sommation se fait pour tous les électrons du système. Donc, pour résumer, la théorie de la fonction d'onde utilise une seule équation de Schrödinger complète décrivant tous les électrons du système ce qui peut mener à des expressions comprenant un grand nombre de dimensions (voir l'exemple précédent sur la surface de cuivre). La DFT décortique en quelque sorte la fonction d'onde originelle en plusieurs expressions qui décrivent un seul électron. On passe donc d'un seul grand problème à  $3N$  dimensions, où  $N$  est le nombre d'électrons, à plusieurs petits problèmes en 3 dimensions. Donc, en utilisant la méthode DFT, la modélisation d'une surface de cuivre comprenant 100 atomes passe de 8700 dimensions à seulement 3. Ceci réduit considérablement la complexité des équations et constitue un grand avantage en termes de coût informatique pour la simulation de matériaux [52].

Maintenant, il reste à définir comment la fonctionnelle passe de la densité électronique à l'énergie du système étudié, ce qui décrit les propriétés de celui-ci. Nous savons que  $E[n(r)]$  est la fonctionnelle de la fonction décrivant la densité électronique. Dans cette expression, l'énergie  $E$  s'écrit comme suit [52]:

$$\text{Eq. (1.4)} \quad E[\{\psi_i\}] = E_{\text{connu}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{XC}}[\{\psi_i\}]$$

Ici, la fonctionnelle complète de l'énergie est séparée en deux sous-fonctionnelles qui contiennent des termes connus, qui peuvent être évalués analytiquement ( $E_{\text{connu}}$ ). Tous les autres effets pertinents à la mécanique quantique qui ne se retrouvent pas dans les termes



connus se retrouvent dans la fonctionnelle d'échange-corrélation ( $E_{XC}$ ). La fonctionnelle  $E_{\text{connu}}$  peut être exprimée en incluant ces termes connus de la façon suivante [52]:

$$\text{Eq. (1.5)} \quad E_{\text{connu}}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar}{m} \sum_i \int \psi_i \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r) n(r) d^3r + \frac{e^2}{2m} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{ion}}$$

Dans l'ordre, les 4 termes désignent l'énergie cinétique des électrons, les interactions coulombiques entre les électrons et le noyau, les interactions coulombiques entre des paires d'électrons et les interactions coulombiques entre les noyaux atomiques.

La fonctionnelle d'échange-corrélation est plus complexe. La partie «échange» correspond au changement de l'énergie du système lorsque deux électrons voient leurs coordonnées spatiales interchangées. La corrélation, elle, vient du fait qu'en DFT, les électrons ne sont pas exprimés par des charges ponctuelles, mais plutôt par des densités électroniques. Donc, si une particule change de position, ceci influence aussi la position d'autres particules avoisinantes puisque celles-ci interagissent entre elles. Cet effet est perdu lorsque l'on travaille avec des densités électroniques; changer la position d'une densité électronique n'a pas d'influence sur une autre [52]. La corrélation entre les particules est donc perdue et la fonctionnelle  $E_{XC}$  tente de corriger ceci. La forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation n'est connue que pour un seul cas: un gaz d'électron uniforme [52]. Par conséquent, pour pouvoir prédire correctement les propriétés de systèmes moléculaires, cette fonctionnelle doit être approximée. Bien entendu, certaines approximations sont adéquates pour certains systèmes en particulier et d'autres non, d'où l'existence d'une pléiade de fonctionnelles disponibles dans les logiciels de chimie quantique.

### 1.2.3.1 Les différents types de fonctionnelles

Les différentes fonctionnelles peuvent être classées selon leur niveau de rigueur mathématique. John Perdew classe lui-même ces fonctionnelles en se basant sur un passage de la bible, Genèse 28, qui fait référence à l'échelle de Jacob reliant la terre aux cieux [54]. Selon Perdew, la terre serait les méthodes Hartree-Fock, et les cieux, l'exactitude chimique parfaite. Comme l'on voit sur la figure 1.15, chaque échelon vers cet idéal représente un

certain niveau d'approximation. Lorsque l'on monte cette échelle, les fonctionnelles comprennent de plus en plus d'informations physiques et deviennent plus en plus près de la méthode parfaite, soit la résolution de l'équation de Schrödinger sans aucune approximation.

Dans le premier échelon, on retrouve les fonctionnelles LDA, pour *Local Density approximation*. Dans ce type de fonctionnelles, le potentiel d'échange-corrélation est défini comme étant celui d'un gaz électronique uniforme de même densité électronique. Dans ce cas, comme la fonctionnelle d'échange-corrélation est connue sous sa forme exacte, ceci allège les calculs. Dans un solide infini, un gaz d'électron uniforme peut assez bien représenter la structure électronique du matériau, pourvu que celui-ci ne possède pas trop d'inhomogénéités [52].

Sur le prochain échelon se situe les fonctionnelles GGA pour *Generalized Gradient approximation*. L'idée derrière cette approximation est que la densité électronique n'est pas totalement uniforme. La densité électronique est évaluée en utilisant à la fois la densité locale, et le gradient (dérivée première) de celle-ci, afin de mieux décrire le nuage électronique du système étudié. Des exemples de fonctionnelles GGA qui voient beaucoup d'utilisation en sciences des matériaux sont PW91 (pour Perdew-Wang 91) et PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [52]. Dans le monde de la DFT, il est souvent coutume de nommer les fonctionnelles avec les initiales des auteurs.

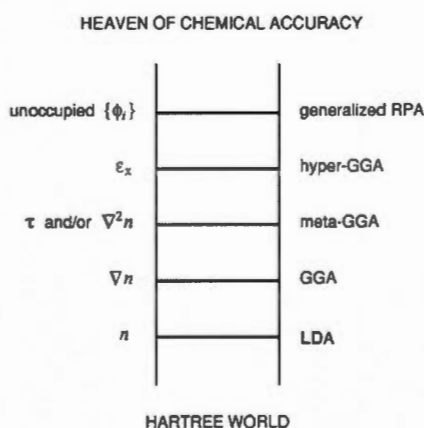


Figure 1.15 La classification des types de fonctionnelles DFT par l'échelle de Jacob [54].

Toujours en grimant l'échelle de Jacob, le prochain échelon accueille les fonctionnelles meta-GGA. Cette approximation ressemble beaucoup à celle du niveau précédent sur l'échelle. Tout comme les fonctionnelles GGA, les termes incluent la densité électronique locale et son gradient. L'approximation meta-GGA ajoute cependant la dérivée seconde de la densité électronique. Ceci ajoute donc plus d'information physique au système et rend les coûts en temps de calculs de ces fonctionnelles plus grands. La fonctionnelle TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria) est un exemple d'une fonctionnelle issue de cette approximation [52].

L'avant-dernier niveau d'approximation comprend les fonctionnelles hyper-GGA. Ce type de fonctionnelles sont très répandues puisque les calculs de chimie quantique avec jeux de bases locaux décrivant les orbitales atomiques sont effectués avec celles-ci. La très populaire et versatile fonctionnelle, Becke, 3 paramètres, Lee-Yang-Parr (B3LYP) fait partie de ce groupe. Les fonctionnelles hyper-GGA utilisent un mélange de potentiels d'échange et de corrélation provenant des approximations GGA et LDA. La raison pour laquelle B3LYP est particulièrement efficace, c'est qu'elle utilise aussi l'énergie d'échange Hartree-Fock, faisant d'elle une fonctionnelle dite «hybride» [52]. Cette fonctionnelle peut être écrite sous la forme suivante:

$$\text{Eq. (1.6)} \quad V_{XC}^{B3LYP} = V_{XC}^{LDA} + \alpha_1 (E_X^{\text{Hartree-Fock}} - V_X^{LDA}) + \alpha_2 (V_X^{GGA} - V_X^{LDA}) + \alpha_3 (V_C^{GGA} - V_C^{LDA})$$

Ici,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  sont 3 paramètres empiriques introduits pour l'optimisation de la performance en regard de la prédiction de propriétés chimiques [52].

Le niveau ultime avant la perfection est le *generalized RPA* pour *Random Phase approximation*. Cette théorie tente d'apporter aux calculs DFT une corrélation électronique supérieure au même titre que les méthodes du cluster couplé [55]. Les méthodes DFT/RPA seraient meilleures pour les interactions à très longue portée et aussi pour la prédiction de l'énergie de cohésion de matériaux à l'état solide [55]. Ces méthodes sont relativement récentes et encore à l'état embryonnaire, quoique prometteuses [56].



Le choix d'une fonctionnelle n'est pas chose triviale. Ce n'est pas parce qu'une fonctionnelle est plus rigoureuse mathématiquement (donc plus haute dans l'échelle de Jacob) qu'elle est plus exacte pour le système étudié. Pour déterminer si une fonctionnelle est adéquate pour les besoins d'un projet de modélisation, il peut être nécessaire de vérifier la littérature sur des études semblables. Il est également possible d'effectuer des calculs sur des systèmes étalons et de comparer les résultats obtenus avec ceux issus d'une autre méthode de calcul de plus haut niveau (MP2, CCSD(T) etc...). La comparaison directe entre les résultats théoriques et des données expérimentales, si elles sont disponibles, est aussi envisageable.

#### 1.2.3.2 Modélisation de matériaux par DFT en employant des conditions périodiques frontières

Les conditions périodiques de frontières, schématisées sur la figure 1.16, sont d'une grande utilité pour la simulation de matériaux. Ces conditions permettent d'alléger le temps de calcul de façon considérable. En utilisant de telles conditions, il est possible de simuler un réseau infini en 3 dimensions pour les matériaux cristallins ou bien en 2 dimensions pour des surfaces. Dans ce genre de calcul, comme il est impensable de simuler à l'échelle quantique un matériau de très grande taille, on utilise seulement une unité répétitive de base qui représente le mieux le matériau global. Cette unité est répétée au travers de frontières préalablement définies, représentant ainsi un système infini [57]. La partie irréductible du système est souvent la maille élémentaire du matériau déterminée par cristallographie que l'on peut importer dans les logiciels de chimie quantique. La simulation de matériau par DFT avec conditions périodiques de frontières sont souvent effectuées avec des jeux de bases d'ondes planes. Ces jeux de bases proposent plusieurs avantages sur les jeux de bases gaussiens. Ils sont indépendants des positions atomiques, peuvent être utilisés avec un plus large éventail d'atomes et sont implicitement périodiques dans l'espace [52]. Le code CASTEP emploie ces ondes planes lors de calculs [58].

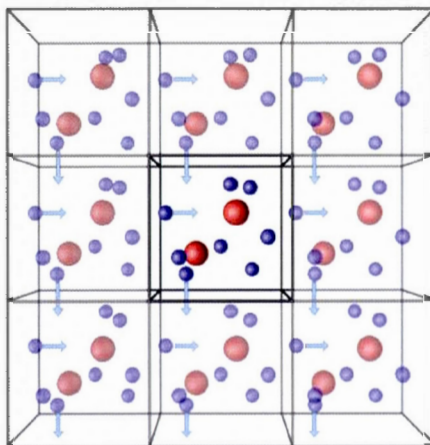


Figure 1.16 Représentation schématique de particules soumises à des conditions périodiques de frontières. La partie irréductible est au centre.

#### 1.2.4 Mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire est une méthode qui n'utilise pas de fonction d'onde et ni de densité électronique pour calculer les propriétés d'une molécule. En effet, elle utilise des expressions algébriques simples (et donc, le temps de calcul est très court) provenant de la mécanique classique pour décrire les différents aspects de la molécule. La mécanique classique assimile les noyaux atomiques à une sphère de rayon  $r$  et les liens chimiques à un ressort. Ces aspects peuvent inclure l'élongation et le cisaillement des liaisons chimiques, la torsion, les interactions électrostatiques, les forces de Van der Waals et même les liaisons hydrogènes [45]. Les paramètres à utiliser pour résoudre les équations de la mécanique newtonienne peuvent différer pour un même atome dans un système différent. Ainsi, un oxygène doublement lié à un carbone d'une cétone n'aura pas les mêmes paramètres qu'un carbonyle d'acide carboxylique ou bien une cétone  $\alpha$ - $\beta$  insaturée. La paramétrisation des éléments est cruciale dans cette méthode. Les données peuvent être obtenues par calculs *ab initio*, par spectroscopie vibrationnelle pour obtenir les constantes de force associées aux liaisons chimiques ou bien par diffraction de rayons X. Les paramètres déterminés expérimentalement peuvent ensuite être réutilisés dans tout système jugé pertinent. Par exemple, les données pour définir un carbone hybridé  $sp^3$  sont obtenues à partir d'un alcane linéaire. Les mêmes valeurs pourront ensuite être réutilisées dans d'autres systèmes ou l'on

retrouve des carbones  $sp^3$ . Ceci constitue donc à la fois un avantage et un inconvénient. L'avantage est que cette transférabilité des paramètres permet de relativement bien reproduire un système sans avoir fait une étude expérimentale exhaustive de celui-ci. Par contre, aucune nouvelle chimie n'est possible. Les champs de force avec une plus grande transférabilité de paramètres sont dits de champs de force de deuxième génération. Les paramètres des champs de force de mécanique moléculaire ne sont bons seulement que pour la classe de molécules pour lesquelles ils ont été optimisés. Par conséquent, un champ de force de mécanique moléculaire optimisé pour les acides nucléiques et peptides n'est pas adéquat pour la modélisation de polysaccharides par exemple [45].

En mécanique moléculaire, aucun électron n'est modélisé explicitement. Les doublets libres sur l'oxygène ou l'azote par exemple sont remplacés par des termes coulombiques dans les champs de force. Les parties ionisées d'une molécule sont aussi représentées de la même façon. L'inconvénient de ceci est qu'aucun processus électronique ne peut être modélisé directement. Ceci inclut le bris ou la formation de liens chimiques et les spectres électroniques. Étant donné que la nature d'une liaison chimique implique deux électrons partageant une orbitale moléculaire, cette méthode se doit de décrire cette réalité autrement. La mécanique moléculaire utilise une équation d'oscillateur harmonique pour décrire l'interaction entre deux noyaux atomiques afin de représenter un lien chimique. Un potentiel de morse peut aussi être utilisé. Dans celui-ci, on peut obtenir l'énergie de dissociation à une distance  $r$  infinie. Pour les interactions de plus longue portée (Van der Waals), le potentiel 6-12 ou 10-12 de Leonard-Jones est employé (figure 1.17).

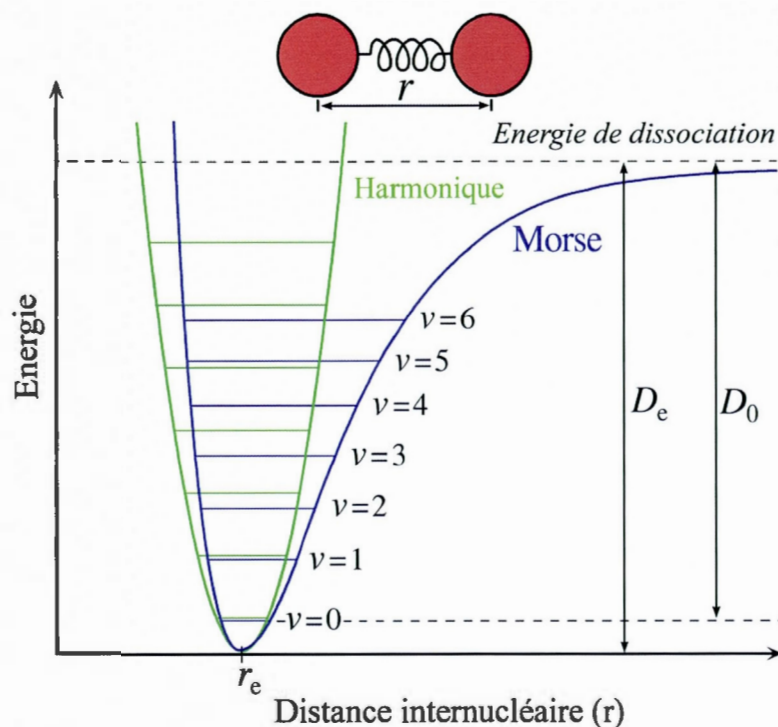


Figure 1.17 Potentiels harmoniques et de Morse où  $r_e$  désigne la distance internucléaire à l'équilibre,  $D_e$  l'énergie de dissociation sans tenir compte de l'énergie du point zéro et  $D_0$  l'énergie de dissociation réelle en tenant compte de l'énergie du point zéro

Les champs de force de mécanique moléculaire d'aujourd'hui sont capables d'assez bien prédire la structure géométrique à l'équilibre d'une molécule. Le très faible coût informatique de la mécanique moléculaire (quelques secondes à peine) fait en sorte qu'elle est utilisée de façon routinière lors de la construction de nouvelles molécules dans les interfaces graphiques de logiciels de modélisation et même les logiciels de dessin comme ChemDraw. Cette méthode peut servir pour réarranger une molécule brute et obtenir une structure à l'équilibre plus raffinée, permettant ainsi de sauver quelques itérations lors de calculs d'optimisations géométriques plus coûteux en temps de calcul. Du au faible cout informatique de la mécanique classique, celle-ci est aussi utilisée pour effectuer des calculs de dynamique moléculaire. Ce type de calcul simule la position et la vitesse de particules dans l'espace sur un intervalle de temps donné. Ceci permet donc d'étudier l'évolution d'un système dans le temps et d'obtenir des structures à l'équilibre thermodynamique.



### 1.2.5 Méthodes mésoscopiques

Il est possible d'accéder à des systèmes chimiques beaucoup plus imposants à l'aide des méthodes mésoscopiques. Le principe derrière ce type de méthode est le remplacement de plusieurs atomes ou particules en une seule entité. Ce processus se nomme «coarse graining». Ceci réduit le nombre de particules dans le calcul puisque des parties fines sont remplacé par une seule particule, créant ainsi un système plus grossier, avec moins de degrés de liberté [59-61]. La simulation à l'échelle mésoscopique fonctionne à des échelles de temps et de taille bien plus grande qu'une simulation de simple mécanique moléculaire. La figure 1.18 illustre la position de la simulation mésoscopique par rapport à d'autres techniques de modélisation moléculaire. Il existe certains recouvrements avec les méthodes de mécanique classique et de simulations par continuum, plus utilisés dans le domaine de l'ingénierie. Les méthodes mésoscopiques sont plus adaptées pour des systèmes chimiques tels que les agrégats de polymères, de protéines où bien des membranes lipidiques de cellules. Ces méthodes utilisent aussi des champs de forces comme la mécanique classique pour définir les interactions entre les particules nouvellement définies dans le système.

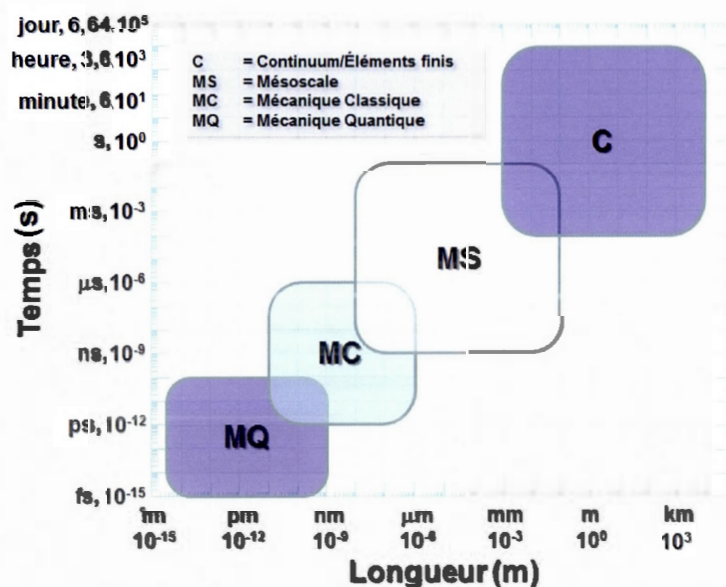


Figure 1.18 Échelles de simulation moléculaire.

Il existe un champ de force mésoscopique spécifiquement développé pour les simulations de biomatériaux, le champ de force MARTINI. Initialement, ce champ de force était conçu pour les lipides dans le but de simuler des membranes cellulaires [62]. Ensuite, ce champ de force a été extentionné pour utilisation avec des protéines [63], et plus tard avec des polysaccharides notamment la cellulose [64]. Pour simuler la cellulose, une unité de glucose est représentée par 3 particules différentes, tel que montré sur la figure 1.19. Ceci laisse tout de même un certain niveau de finesse pour la modélisation de la nanocellulose cristalline à l'échelle nanométrique tout en accélérant grandement les calculs. Ce modèle est plus adapté pour simuler des cristaux de cellulose de tailles plus réalistes puisque jusqu'à présent, les simulations en mécanique moléculaire ne sont que de quelques nanomètres au maximum [65-68].

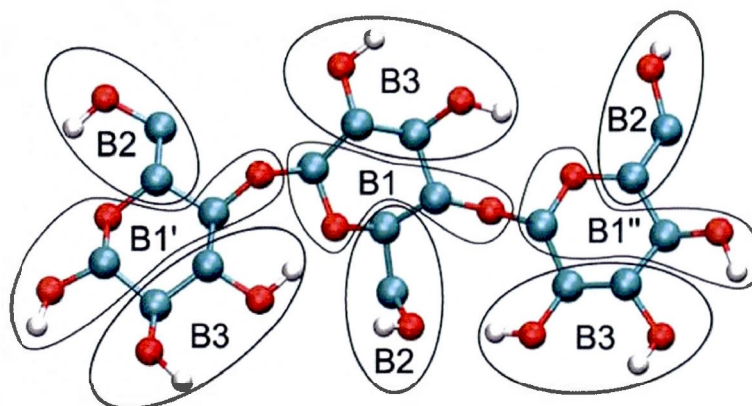


Figure 1.19      Modèle «coarse-grain» de la cellulose. Trois billes représentent une unité glucose [69].

#### 1.2.6 Modélisation antérieure sur la cellulose à l'échelle quantique

Il existe peu d'études utilisant la simulation à l'échelle quantique à ce jour sur la cellulose cristalline. Les études publiées jusqu'à présent se concentrent principalement sur la phase  $I_\beta$ . La première étude publiée en 2005 étudie la structure électronique et atomique de la cellulose cristalline  $I_\beta$  avec la fonctionnelle de DFT BLYP[70]. Dans leurs travaux, ils ont obtenu des



structures cristallines satisfaisantes. Ils ont démontré que la théorie prédit bien le réseau de liaison hydrogène expérimental du cristal. Les paramètres géométriques (longueurs de liaison et angles) sont aussi bien respectés. Ils ont aussi réussi à expliquer la stabilité formidable de ce biomatériau en évaluant l'énergie de liaison entre deux chaînes et entre deux feuillets. Selon leurs calculs, l'énergie de liaison interchaînes est de -58 kJ/mol par unité de cellobiose. L'énergie d'interaction entre feuillets de cellulose est estimée comme étant 8 fois moins grande que l'interaction interchaînes. Leurs résultats ont de plus confirmé que les interactions chaînes-chaînes sont dominées par des liaisons hydrogènes tandis que des interactions de Van der Waals sont en grande partie responsables de la cohésion entre deux plans de chaînes cellulosiques. Leurs calculs avaient pour but principal d'expliquer la forme des cristaux de cellulose.

Une autre étude plus récente, parue en 2011 dans le *Journal of Physical Chemistry C* [71], a été faite sur la cellulose cristalline  $I_\beta$  également. Dans cet article, Yan Li et al. ont prédit la structure cristalline de cet allomorphe par DFT en employant la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof avec corrections dispersives (PBE-D). Ils ont trouvé que l'ajout de paramètres correctifs aidant à mieux décrire les interactions de Van der Waals prédit mieux la structure cristallographique de la maille élémentaire. Ils ont également simulé l'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface hydrophobique (1 0 0) de la cellulose. Leurs calculs indiquent que les fonctionnelles PBE et PBE-D, pour les paramètres géométriques, donnent des résultats quantitativement comparables à ceux obtenus avec la méthode CCSD(T). Cependant, l'énergie d'adsorption est surestimée d'environ 30%. Ils ont aussi déterminé que les interactions dispersives apportent une contribution non négligeable à l'énergie d'adsorption d'une molécule d'eau et que la surface hydrophobique (1 0 0) est plus stable que la surface plus hydrophile (1 1 0).

Une autre étude parue aussi en 2011, utilise la DFT pour étudier l'assemblage de chaînes de cellulose dans les structures cristallines  $I_\beta$  et III [72]. Les auteurs ont opté pour la fonctionnelle M06-2X. Ils ont d'abord généré plusieurs arrangements possibles de 2 à 6 chaînes de cellulose de 30 unités de glucose par des calculs de mécanique moléculaire, Ils ont ensuite réduit la longueur de chaîne à une seule unité cellobiose pour procéder aux calculs DFT plus coûteux informatiquement. Leurs résultats indiquent que les interactions de van der

Waals entre des plans de celluloses sont de nature très coopératives au sein d'un assemblage cellulosique et que ces mêmes interactions sont même plus importantes pour la stabilité du cristal de cellulose. Leurs calculs démontrent également que la cellulose III serait plus réactive que  $I_{\beta}$ .

### 1.3 But du projet

Il n'existe que très peu d'études à l'échelle quantique sur la cellulose. Il existe également un manque de connaissance sur l'origine des phases anisotropes de suspension de nanocellulose cristalline et les différences que certaines modifications chimiques peuvent apporter sur ces suspensions. De plus, les études effectuées sur la surface de cellulose cristalline ont seulement été faites sur la surface hydrophobe (1 0 0) tandis que la surface hydrophile (1 1 0) est aussi très importante puisque c'est celle-ci est plus réactive puisqu'elle expose les alcools primaires en  $C_6$  vers le solvant. Le but de ce projet est de calculer les propriétés de surfaces et son interaction avec d'autres composés par calculs de chimie quantique DFT. Pour ce faire, il faut tout d'abord trouver une fonctionnelle DFT qui puisse bien décrire les interactions de la surface hydrophile de la cellulose modifiée ou non avec d'autres matériaux. Les différentes modifications chimiques étudiées ici sont la carboxylation et la sulfatation puisque celles-ci sont largement utilisées afin de produire des nanocristaux redispersibles. Après avoir trouvé la bonne fonctionnelle, on l'utilise ensuite pour 1) obtenir de l'information structurale et électronique sur les surfaces hydrophiles de la cellulose cristalline et 2) calculer l'énergie d'absorption d'eau de l'ion sodium sur ces surfaces. Ces calculs permettront de mieux cerner la structure à la surface de nanocristaux cellulose cristalline après modifications chimiques et de tenter d'expliquer l'anisotropie. Le prochain chapitre traitera de l'étude de surface de cellulose cristalline par DFT sous forme d'article scientifique.

## CHAPITRE II

### QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF PRISTINE AND MODIFIED CRYSTALLINE CELLULOSE SURFACES: BENCHMARKING INTERACTIONS AND ADSORPTION OF WATER AND ELECTROLYTE

Article tel que publié dans Cellulose, volume 21 (2014), p. 71-86.

DOI : 10.1007/s10570-013-0150-x

Accepté le 12 décembre 2013.

<sup>1</sup>Philippe BOURASSA, <sup>2</sup>Jean Bouchard, <sup>1</sup>Sylvain ROBERT\*

1. Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques  
Université du Québec à Trois-Rivières  
3351 boulevard des Forges, Trois-Rivières, Canada  
robert@uqtr.ca  
Tel.: +1.819.376.5011, ext 4509  
Fax: +1.819.376.5148
2. FPInnovations  
570 boulevard Saint-Jean, Pointe-Claire, QC, Canada, H9R 3J9  
Jean.bouchard@fpinnovations.ca

#### 2.1 Abstract

In this study, we investigate the hydration of three different functional groups present on cellulose nanocrystal (CNC) surfaces: hydroxyls, carboxylates and sulphates by means of quantum chemical calculation. The performance of several density functional theory (DFT) functionals in reproducing, against higher level MP2 benchmark calculations, relevant non-covalent CNC interactions is also assessed. The effect of a sodium ion on the hydration of the surface functional groups was also investigated. Major restructuring of the hydrogen-bonding network within cellulose was found in the presence of a sodium ion. The calculated binding

energy of water with a surface group ion pair was also greater, which indicates a greater hydrophilicity of CNC surfaces in the presence of adsorbed sodium. Cellulose hydrophilic surfaces (1 1 0) and (1 -1 0) were also calculated using DFT methods. The results indicate that the surfaces possess different electrostatic potential maps. Hydrogen bond restructuring is found on the chemically modified surfaces. The adsorption energy of water and electrolyte is also found to be different on each surface.

**Keywords:** Cellulose nanocrystals, DFT, solvation, surface modification, self-assembly, non-covalent interactions

## 2.2 Introduction

Cellulose is the most abundant biomaterial on earth. It is the main structural constituent of plants and is also found in various bacteria, fungi, algae and even animals [4]. In its crystalline form, cellulose can be found in two different configurations: I $\alpha$  [16] which is mostly present in algae and bacteria and the I $\beta$  allomorph [2] which can be obtained from woody biomass. Cellulose I $\beta$  can be isolated from the natural wood fibres by acid hydrolysis, which leads to crystals of nanometric dimensions [73]. These crystals possess a large aspect ratio and their surfaces can be readily modified selectively on the C6 carbons for use in diverse applications, notably in the field of composite materials [3,9]. Both negatively charged sulphate [26] and carboxylate groups [28] can be introduced to the surface of the nanocrystals. These modified CNC particles are found to be easily dispersible in water at neutral pH [27,74] and the resulting suspensions can be used to make solid films which display interesting optical properties [37]. These films show iridescence specular reflection. The wavelength can be controlled by adding electrolytes to the suspension [41,42,44].

The optical properties of cellulose nanocrystal films arises from its self-assembled chiral nematic liquid crystal structure [8,38,75]. This mesoscopic structure is retained upon drying the suspension to form the film [76]. Other than the optical properties, the chiral nematic structure of CNC has been used as a template to induce chirality in mesoporous silica [40,77]

and carbon films [78]. Such novel materials based on CNC's particular structure show potential applications in gas storage, asymmetric catalysis and chromatography [79].

To better help understand the behaviour of CNC particles in suspension, we studied the microhydration of relevant functional groups present on the surface of cellulose nanocrystals with and without the presence of an electrolyte (sodium) by means of high-level quantum chemical computations. The functional groups are primary alcohols, which are ubiquitous in cellulosic materials, carboxylates and sulphates. Such results will help design future classical simulation force fields and/or mesoscale force fields which are needed to tackle problems involving nanocellulose due the sheer size of these systems. Moreover, the results will also help better understand the effect of chemical modification occurring on the different nanocrystal surfaces as well as the behaviour of those particles towards water and electrolytes. The performance of recent DFT functionals at correctly reproducing key interactions is also assessed.

## 2.3 Computational methods

### 2.3.1 Benchmark potential energy curves

Potential energy curves between water and ethanol, carboxylate and methyl sulphate ester used as stand-ins for the functional groups found in native or modified cellulose were constructed to evaluate the behaviour of selected computation methods at properly reproducing the benchmark values near the equilibrium distance and also at longer ranges. The interaction energy between water and the surface moiety as a function of intermolecular distances was calculated and basis set superposition error (BSSE) was corrected using the counterpoise method [80,81]. The distances chosen between the hydroxyl oxygen and water oxygen for ethanol, and between the water oxygen and the central carbon and sulphur atoms for the carboxylate and sulphate ester groups were used for the potential energy curves. The interaction energies were also computed using the same distance criteria in the presence of a sodium ion with and without water. The systems used for the calculation of interaction energy are shown in figure 2.1. Relaxed potential energy scans (geometry optimization at



each point on the curves) were done up to a distance of 10 Å. The interaction energies were calculated as followed:

$$\text{Eq. (2.1)} \quad \Delta E_{\text{interaction}} = E_{\text{Total}} - (E_{\text{Fragment}} + E_{\text{H}_2\text{O}})$$

In the cases where there are three fragments present, the energy component  $E_{\text{Fragment}}$  consists of the ion pair. All calculations were done in the gas phase with the Gaussian09 Rev. C.01 [82] and Spartan 10 V1.1.0 [83] software.

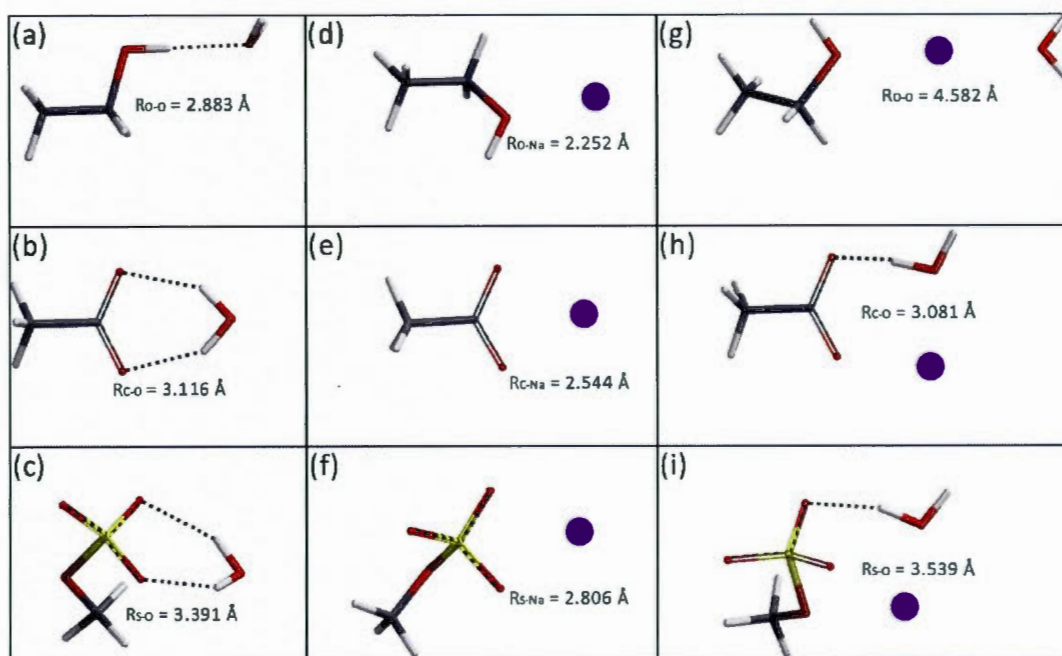


Figure 2.1 MP2/cc-pVTZ optimised geometries of the monohydrated complexes. Sodium ion is shown in purple. (a), (b) and (c) represent the functional groups interacting with water while (d), (e) and (f) shows the functional groups interacting with the sodium cation. Finally (g), (h) and (i) shows the complexes with both water and sodium.

Geometry optimizations were done at the MP2 level using Dunning's consistent correlated cc-pVTZ basis set, and the energies were evaluated with the aug-cc-pVTZ basis set [84] as

benchmarks. MP2 calculations offer good accuracy for non-covalent interactions both for geometries and binding energies, especially for systems containing hydrogen bonds [85]. The potential energy curves were also calculated using DFT methods. The B3LYP [86,87], M06-2X [88] and the long-range dispersion corrected  $\omega$ B97X-D [89] functionals were also used with the 6-311++G\*\* Pople basis set. DFT methods are much faster and scale better with system size than MP2 methods, hence the use of truncated systems. The accuracy of those less computationally intensive methods will be compared against MP2 results.

### 2.3.2 Simulation of cellulose surfaces

Since the morphology of cellulose I $\beta$  nanocrystals in aqueous dispersion has both the hydrophilic (1 1 0) and (1 -1 0) surfaces exposed to the solvent [9], those surfaces were studied. The surfaces were built using the known x-ray crystal structure and cleaving the proper planes [2]. The surfaces were optimised using both the solid state periodic DFT code CASTEP as implemented in the Materials Studio 6.0 package [58] and wave function methods using Gaussian09. In the CASTEP calculations, the systems were optimized using the PBE functional [90] with Grimme's dispersion correction scheme [91], as this method proved useful in predicting the crystal structure of cellulose I [71]. The energy cut-off for all periodic DFT calculations was 600 eV, and norm-conserving pseudopotentials were used. The system was built with 3 slabs of 2 cellulose chains with periodic boundary conditions along the chain axis, mimicking infinite chain length. Upon optimization of the surfaces, the adsorption energies of water, sodium and water-on-cellulose/sodium ion pairs were also calculated.

Calculations using wave function methods used the surfaces of 4 cellulose strands of 3 glucose molecules each arranged in the I $\beta$  form. The B3LYP functional along with the 6-31G\* basis set was used. Adsorption energies of water, sodium and water-on-ion pairs were also computed at the same level of theory, using BSSE correction. Those interaction energies were also computed in implicit water using the IEFPCM solvation scheme [92]. The implicitly solvated interaction energies were not BSSE corrected since the counterpoise method was not available with solvation.

### 2.3.3 Cellulose surface – surface interaction energies

In order to better understand the interaction between CNC rods, the potential energy curves between the (1 1 0) – (1 1 0) and (1 -1 0) – (1 -1 0) surfaces were calculated at the B3LYP/6-31G\* level of theory, using single point calculations only. The previously optimised surface fragments were placed on top, parallel to each other, and separated by distances from 9 to 25 Å. The effect of the molecular orientation was also studied by placing the cellulose clusters 10 Å apart, and then having the topmost surface rotated clockwise from 0 to 25 degrees, by increments of 5 degrees.

## 2.4 Results and discussion

### 2.4.1 Water – CNC functional groups intermolecular interaction potentials

The single water hydration complex structures with ethanol, acetate and methyl sulphate are represented in figures 2.1a, 2.1b and 2.1c respectively. The interaction energies and the equilibrium distances computed using the MP2 and DFT methods are compiled in table 2.1. The potential energy curves for the monohydrated complexes computed at various levels of theory are shown in figure 2.2. Calculations show the  $R_{O-O}$  ethanol-water equilibrium distance at 2.883 Å at the MP2/cc-pVTZ geometry. This result is similar with a previous study [93] which shows this distance at 2.914 Å at the MP2/aug-cc-pVDZ. These slight differences can be attributed to the use of diffuse functions in the augmented polarization of consistent basis sets. Intermolecular distances of hydrogen bonded complexes have been shown to be susceptible to the use of such augmented basis sets [94]. The counterpoise corrected interaction energy calculated at the MP2/aug-cc-pVTZ level is -19.0 kJ/mol, similar to the [93] previous study where they obtained a value of -17.9 kJ/mol at the MP2/aug-cc-pVDZ level.

The binding energies and geometries were also calculated with DFT methods using a lighter, speedier basis set. As can be seen in table 2.1, the equilibrium  $R_{O-O}$  values for the B3LYP, M06-2X and  $\omega$ B97X-D functionals are 2.914, 2.882 and 2.878 Å respectively. The M06-2X method reproduces best the MP2/cc-pVTZ intermolecular distance at a fraction of the

computational cost. When it comes to the binding energies, B3LYP yields the best results with -19.3 kJ/mol. Both the M06-2X and  $\omega$ B97X-D functionals lead to stronger binding energies than those obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ levels. A recent study [28] assessed the performance of various DFT functionals for the prediction of binding energies of water clusters, and it also concluded that B3LYP outperforms the M06-2X functional.  $\omega$ B97X-D yields less accurate results for the interaction energy.

Water binding to an acetate molecule was investigated. In this case, the acetate moiety mimics the carboxylate groups on the surface of CNC. The MP2/cc-pVTZ optimised intermolecular distance obtained is 3.116 Å. The counterpoised corrected MP2/aug-cc-pVTZ interaction energy (-85.2 kJ/mol) is in good agreement with another study [95] which evaluated this binding energy at -88.1 kJ/mol at the CCSD(T)/CBS level of theory. It can be seen from table 2.1 and figure 2.2 that all DFT methods yield higher intermolecular distances, with the M06-2X functional being the closest to the MP2 computed value. As was the case with the ethanol – water complex, the popular B3LYP function gives the best accuracy in regards to the binding energy with an error of only 0.5 kJ/mol against the highest level of theory used in this study. Other functionals overestimate this interaction energy by 8.7 kJ/mol (M06-2X) and 5.2 kJ/mol ( $\omega$ B97X-D).

Sulphate ester group are also common CNC surface modification. The intermolecular potentials curves are shown in figure 2.2. Given the results compiled in table 2.1, the M06-2X functional gives the best geometrical results (3.393 Å versus 3.391 Å) while B3LYP still gives the best interaction energy estimates with an error of only 3.6 kJ/mol. The next closest functional is the long-range dispersion corrected  $\omega$ B97X-D, which gives an error of -4.2 kJ/mol. Overall, for both neutral and negatively charged hydration complexes, B3LYP performs well for energetics while Truhlar's M06-2X gives accurate geometrical parameters. The computed interaction energies show that water has greater affinity to the carboxylate group, then methyl sulphate group and finally the primary alcohol. CNC suspensions are usually easier made with negatively charged nanoparticles [83].

Tableau 2.1 Equilibrium distances (Å) and interaction energies (kJ/mol) of the monohydrated complexes for the various computational methods used.

Complex	B3LYP/ 6-311++G**		M06-2X/ 6-311++G**		$\omega$ B97X-D/ 6-311++G**		MP2/ cc-pVTZ		MP2/ a-cc-pVTZ
	$r_{eq}$	$\Delta E$	$r_{eq}$	$\Delta E$	$r_{eq}$	$\Delta E$	$r_{eq}$	$\Delta E$	
EtOH – H <sub>2</sub> O	2.914	-19.3	2.882	-22.6	2.878	-22.1	2.883	-18.4	-19.0
EtOH – Na <sup>+</sup>	2.192	-119.6	2.181	-121.0	2.212	-115.5	2.252	-109.7	-108.3
EtOH/Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	4.458	-90.5	4.418	-93.4	4.494	-87.7	4.582	-84.1	-81.1
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> – H <sub>2</sub> O	3.171	-84.7	3.146	-93.9	3.162	-90.4	3.116	-81.3	-85.2
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> – Na <sup>+</sup>	2.506	-413.9	2.480	-479.2	2.524	-604.3	2.544	-482.2	-595.2
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	3.101	-130.8	3.045	-146.9	3.096	-133.2	3.081	-125.2	-124.8
CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – H <sub>2</sub> O	3.484	-59.4	3.393	-72.1	3.428	-67.2	3.391	-59.1	-63.0
CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – Na <sup>+</sup>	2.747	-465.7	2.721	-537.3	2.765	-536.7	2.806	-621.7	-525.4
CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	3.568	-92.3	3.533	-102.4	3.554	-98.2	3.539	-90.5	-90.0



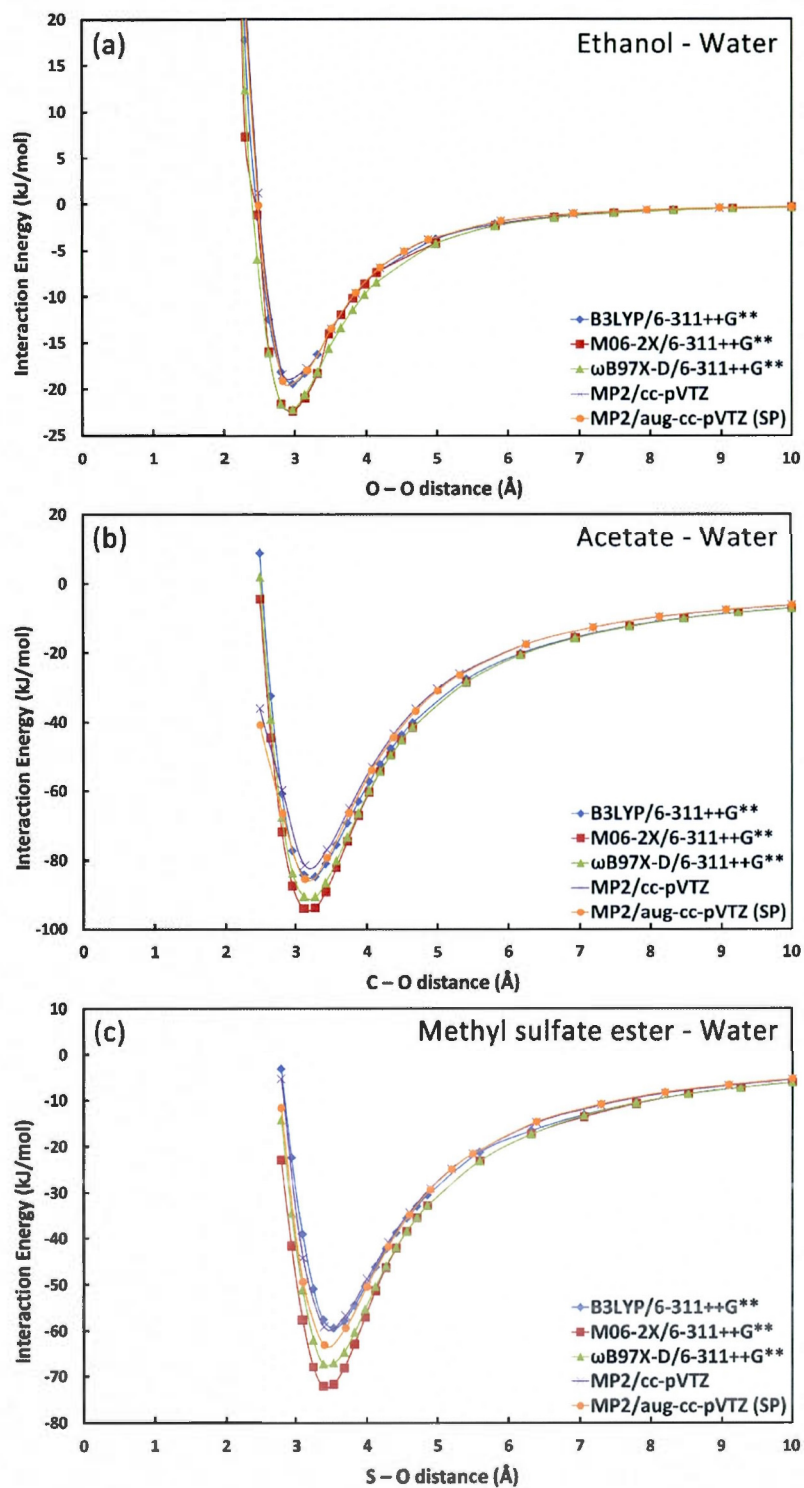


Figure 2.2 Potential energy curves of the monohydrated complexes.

### 2.4.2 Sodium ion – CNC surface group interaction potentials

The interaction potentials between the sodium ion and the cellulose nanocrystal surface functionalities were evaluated. The equilibrium distances and interaction energies can be seen in table 2.1 and the structures are shown in figures 2.1d, 2.1e and 2.1f. Sodium ion shows great affinity with both the carboxylate (-595.2 kJ/mol) and the sulphate group (-525.4 kJ/mol) at equilibrium distances of 2.544 and 2.806 Å respectively, as is expected of anion–cation interactions. Sodium ion also has affinity for primary alcohols; the binding energy between the ion and ethanol is -108.3 kJ/mol which is typical for cation–dipole non-covalent interactions [96]. There are some noticeable differences between the interaction energies computed with the cc-pVTZ and aug-cc-pVTZ basis sets, especially with the negatively charged molecules. This indicates the importance in using diffuse basis functions when treating such ionic interactions. The interaction energies of the  $\text{Na}^+$  ion with functional groups present on the crystal surface are more than fivefold the binding energy for water. This seems to indicate that adsorption of sodium on CNC surfaces is likely.

Figure 2.3 shows the potential energy curves computed at the various theory levels. In the anion–cation interactions, some energy curves computed by DFT functionals show unexpected variations at longer distances. This is the case with the B3LYP and M06-2X functionals. This raises doubts on the reliability of those functionals to properly evaluate the behaviour of such interactions at longer range. Even more so, the B3LYP and M06-2X functionals show large errors on the interaction energies. Compared to the MP2/aug-cc-pVTZ values, B3LYP underestimates the binding energy by more than 30 percent while M06-2X does so by 19.5 percent. The  $\omega$ B97X-D functional gives the best results for both the interaction energies and the intermolecular distances for all complexes. It also better reproduces the MP2/aug-cc-pVTZ curves at longer distances, implying that among the tested functionals, it is the best choice for strictly anionic interactions.

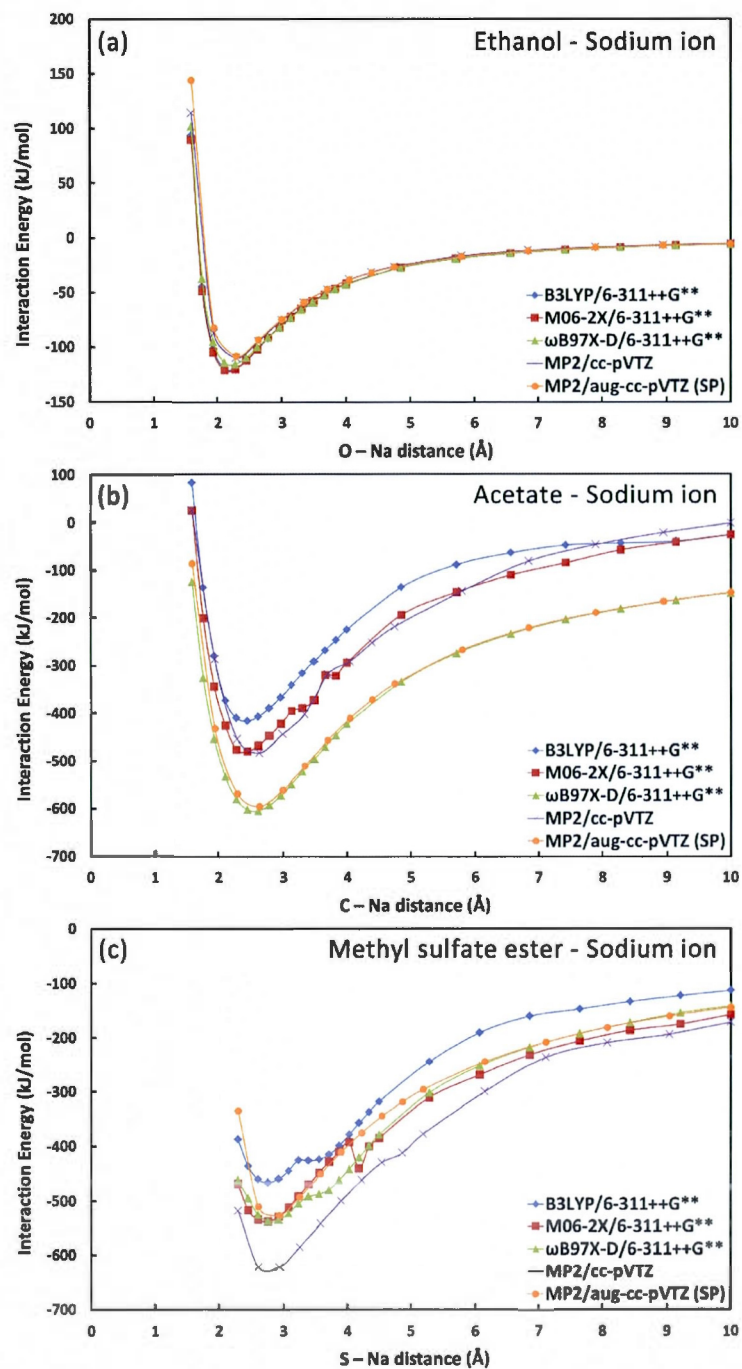


Figure 2.3

CNC functional groups interaction potentials with sodium ion

### 2.4.3 Effect of the sodium ion on the water potential energy curves

Energy curves between the various nanocrystalline functional group ion pairs and water are shown in Figure 2.4. The global minimum complexes are shown in Figures 2.1g, 2.1h and 2.1i. The geometry of the complexes seem to indicate that there are cooperative interactions with both the sodium ion and the CNC surface groups. On the carboxylate and sulphate groups, water interacts with both hydrogen bonding and cation–dipole interactions through the oxygen lone pairs. Indeed, the stronger calculated interaction energies over the single water hydration complexes support this claim. The interaction energy of water with the carboxylate/sodium ion pair is -124.8 kJ/mol at the MP2/aug-cc-pVTZ level. The value is -90.0 kJ/mol for the sulphate group. The interaction energy of water with the ethanol/sodium pair is also higher with a value of -81.1 kJ/mol. The B3LYP and  $\omega$ B97X-D both give good results for the interactions energies with B3LYP being slightly superior with an average relative error of 6.3 percent while  $\omega$ B97X-D overestimates the binding energy by 8.0 percent. The M06-2X functional is clearly the worst at reproducing the MP2 interaction energies of such complexes with an error of 15.6 percent. The  $\omega$ B97X-D functional also predicts best the equilibrium geometries.

Interestingly, with the inclusion of a sodium ion, the potential energy curves (figure 2.4) of the carboxylate and sulphate groups show a second local minimum at around 5 Å. The MP2/cc-pVTZ geometries and aug-cc-pVTZ binding energies of those complexes are shown in Figure 2.5. The C–O and S–O equilibrium distances in those structures are quite similar (5.008 Å and 5.255 Å respectively). In these configurations, water no longer interacts with both components of the ion pair but rather with sodium only in a “sandwich” type structure, much like the one found with ethanol. The inclusion of modified CNC surface groups creates different types of hydration complexes around them upon the addition of sodium chloride, which showcases the affinity of both the sodium cation and water towards cellulosic materials.

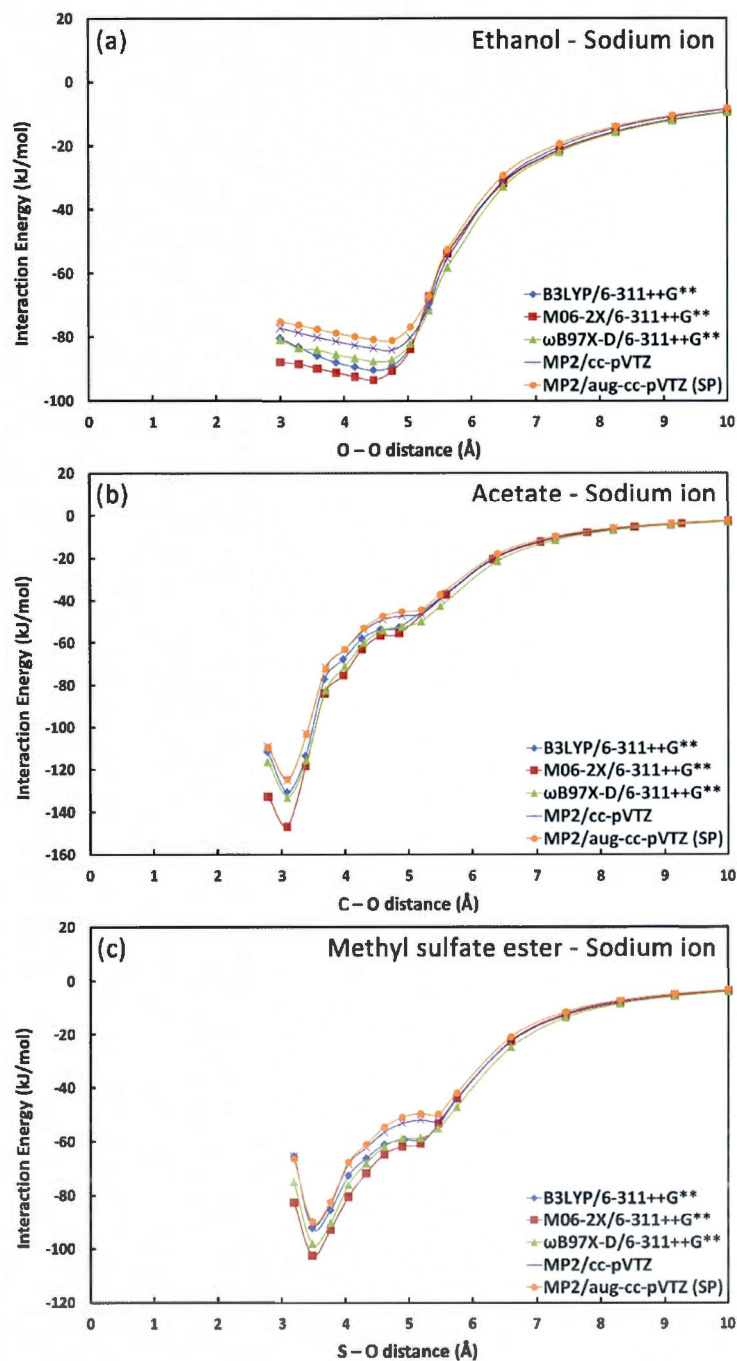


Figure 2.4

Potential energy curves of the monohydrated complexes with sodium.



#### 2.4.4 DFT Optimized cellulose surface structures

Very few studies have been done on crystalline cellulose at the quantum level until recently. Other than the prediction of the crystal structure of cellulose I using DFT methods [71], the vibrational spectra of polysaccharide clusters was predicted using the B3LYP functional [97]. Other than that, insight has been gathered on the stacking of cellulose chains via hydrogen bonding and dispersive interactions using cellobiose units as input models with the M06-2X functional [98]. However, to the best of our knowledge, no studies were carried out on modified cellulose surfaces. The optimized structures of the cellulose surfaces using both the PBE-D and B3LYP functionals are similar. The PBE-D structures, along with the electrostatic potential maps of the surfaces are shown in figure 2.6. The optimised unmodified surface shows a  $O_3 \cdots O_5$  hydrogen bond which is consistent with the crystal structure and previous computational work as well [99]. The most striking effect of the carboxylate and sulphate ester chemical modifications is the overall more negative potential energy surface, which is to be expected. We also find the *gt* conformations of the  $C_6$  hydroxymethyl group are the most stable, which is consistent with experimental NMR data, hence the lack of intermolecular  $O_6 \cdots O_2$  hydrogen bonds [13]. Moreover, the  $O_3 \cdots O_5$  intrachain hydrogen bond is broken as  $O_3$  now acts as a donor to carboxylate oxygen, although this interaction is rather weak. We also find the  $O_2$  hydrogen interacts with the other oxygen atom. In the case of the sulphated surface, we find again that the  $O_3$  acts as a hydrogen bonding donor to one of the sulphate oxygens. However, the geometry of the surface does not allow  $O_2$  to form hydrogen bonds. We find very similar geometries between the (1 1 0) and (1 -1 0) surfaces, and only the topmost surface layers showed structural changes. However, upon inspection of the electrostatic potential maps, we find the (1 -1 0) carboxylated and sulphated surfaces to be slightly more negative than their (1 1 0) counterparts.

#### 2.4.5 Adsorption of water and sodium ion on the cellulose surfaces

The adsorption of water and sodium cation on the pristine and modified cellulose (1 1 0) and (1 -1 0) surfaces was calculated at the PBE-D and B3LYP/6-31G\* levels. The size of the

systems made the use of the more complete 6-311++G\*\* basis set impossible and thus, the PBE-D and B3LYP methods were also benchmarked using the same models as previously indicated. The calculation of the PBE-D interaction energies of water with ethanol, acetate and the methyl sulphate ester fragments are shown in table 2.2. Those energies vary by -2.9, -5.4 and -3.1 kJ/mol respectively compared to the higher level MP2/aug-cc-pVTZ calculations. This shows that this function slightly overestimates the binding energies with water. The optimized distances are also found to be lower than the MP2 ones, by 0.027, 0.046 and 0.015 Å. Similar results are found using the B3LYP/6-31G\*. It is found that this method overestimates the interaction energy of water with ethanol and acetate by 4.1 and 3.1 kJ/mol. The interaction of water with the methyl sulphate ester is found to be underestimated by 6.3 kJ/mol. These results seem to indicate that those methods show rather small errors in order to enable the computation of larger, more realistic cellulosic surfaces. However, the calculations involving the sodium cation seems to be less reliable at those levels of theory since compared to the MP2/aug-cc-pVTZ calculations, the energies can be underestimated by values up to 33 percent (Acetate – Na<sup>+</sup>) and also overestimated by 16.7 percent (EtOH – Na<sup>+</sup>). Those methods also seem to show large errors for the systems involving sodium and water, especially in the cases of the acetate and methyl sulphate ester moieties. Errors in the computed energies are found to be as large as -34.5 percent for the acetate molecule and -13.9 percent for the methyl sulphate ester. In conclusion, the benchmarking of the PBE-D and B3LYP/6-31G\* level methods show decent ability to reproduce the interaction energies and geometries of water complexed with the fragmented functional groups. It seems larger basis sets/high levels of theory are useful with systems involving mixed ionic/electrostatic interactions.

The geometries of the (1 1 0) and (1 -1 0) surfaces with adsorbed water and sodium ion were optimized with the PBE-D and B3LYP/6-31G\* level methods. The structures of the B3LYP/6-31G\* (1 1 0) surfaces are shown in figure 2.7 and the adsorption energies in Table 2.2. The PBE-D and B3LYP (1 1 0) and (1 -1 0) surfaces show strong similarities when it comes to the conformations of adsorbates. First, the adsorption energy of water with the unmodified cellulose (1 1 0) surface is found to be much higher than the benchmark calculations, in both the PBE-D and B3LYP models. Upon inspection of the optimized

structure in figure 7a, we found that the water molecule forms hydrogen bonds with two sites, which is not possible to observe in the models used in the benchmark calculations. The B3LYP/6-31G\* absorption energies of water with the carboxylated surface is close to the MP2/aug-cc-pVTZ which indicates benchmark models can be accurate. However, the adsorption energy of water to the sulphated surface is lower than the benchmark models, which can be attributed by the discrepancies between the benchmark models and the more realistic surface models.

The adsorption energies of the sodium cation on the (1 1 0) surface are also found to be much higher than those calculated with the benchmark models. Looking at the structures shown in figures 7d, 7e and 7f, we find that the sodium interacts with multiple oxygen atoms on the surface, in similar fashion to experimental structures found previously by a joint experimental and theoretical study [100]. The very high interaction energies show that the cation has very strong affinity toward crystalline cellulosic surfaces—more than water. When calculating surfaces with both sodium and water molecules present, we find conformations in which water interacts with both the surface and the sodium cation in a similar fashion as the benchmark complexes. Those structures are shown in figures 7g, 7h and 7i. The adsorption of water with surfaces containing sodium is found to be higher with the unmodified and sulphated surface (-110.3 and -77.4 kJ/mol at the B3LYP/6-31G\* level) than the surfaces without sodium. Water binds more weakly to the carboxylated/ $\text{Na}^+$  surface. This shows the inclusion of sodium ions on the surface of cellulose can tune its hydrophilicity.

Adsorption of water and ions were calculated on the (1 -1 0) surface. The interaction energies are reported in Table 2.3. The adsorption energies of water to the surfaces are found to be slightly higher in all three cases. The same can be said for the adsorption of sodium cation. Water and ions thus interact differently with the different facets of cellulose crystals, which may help explain the previously observed anisotropic behaviour [39,42,101].

The absorption energies were also calculated with implicit solvation in water to obtain more realistic energetic values, especially with the sodium cation. In the gas phase, sodium adsorption on cellulosic surfaces has interaction energies even higher than some covalent bonds [96]. The calculation of adsorption energies with implicit water with the B3LYP



functional of water with both the (1 1 0) and (1 -1 0) surfaces only changes by a few kJ/mol. However, in the systems containing sodium, the interaction energies are significantly lower with values corresponding to typical non-covalent interactions. Even with the solvation scheme, it is still found that sodium adsorption on the crystal surface is likely, even in the case of the neutral, unmodified surface.

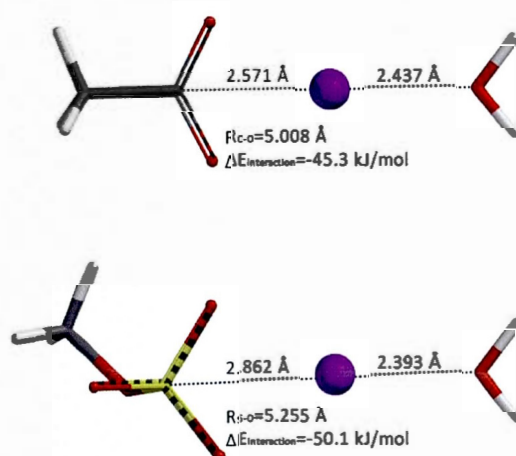


Figure 2.5 MP2/cc-pVTZ optimised structures and geometrical parameters of the second minimum configurations

The geometries of the (1 1 0) and (1 -1 0) surfaces with adsorbed water and sodium ion were optimised with the PBE-D and B3LYP/6-31G\* levels methods. The structures of the B3LYP/6-31G\* (1 1 0) surfaces are shown in figure 2.7 and the adsorption energies in table .2. The PBE-D and B3LYP (1 1 0) and (1 -1 0) surfaces show strong similarities when it comes to the conformations of adsorbates. First off, the adsorption energy of water with the unmodified cellulose (1 1 0) surface is found to be much higher than the benchmark calculations, in both the PBE-D and B3LYP models. Upon inspection of the optimised structure in figure 2.7a, it is found that the water molecule forms hydrogen bonds with 2 sites, which is not possible to observe in the models used in the benchmark calculations. The B3LYP/6-31G\* absorption energies of water with carboxylated surface is close to the MP2/aug-cc-pVTZ which indicates benchmark models can be accurate. However, the

adsorption energy water to the sulphated surface is lower than the benchmark models, which can be attributed by the discrepancies between the benchmark models and the more realistic surface models.

Tableau 2.2 Benchmarking of the PBE-D and B3LYP/6-31G\* methods equilibrium distances (Å) and interaction energies (kJ/mol) of water and sodium with the small model fragments and adsorption energies with the (1 1 0) cellulose surfaces.

Cellulose Surface	PBE-D (Benchmark models)		B3LYP/6-31G* (Benchmark models)		PBE-D		B3LYP /6-31G*		B3LYP /6-31G* in H <sub>2</sub> O
	$r_{eq}$	$\Delta E$	$r_{eq}$	$\Delta E$	$r_{eq}$	$\Delta E$	$r_{eq}$	$\Delta E$	$\Delta E$
Unmodified – H <sub>2</sub> O	2.910	-21.9	2.859	-23.1	2.782	-76.6	2.765	-65.6	-67.4
Unmodified – Na <sup>+</sup>	2.199	-122.1	2.172	-126.4	2.506	-608.0	3.887	-356.3	-73.9
Unmodified/Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	4.510	-87.8	4.360	-100.9	3.561	-79.4	3.768	-110.3	-81.4
Carboxylated – H <sub>2</sub> O	3.162	-90.6	3.136	-88.3	3.316	-71.3	3.398	-90.8	-87.4
Carboxylated – Na <sup>+</sup>	2.524	-497.6	2.544	-395.7	2.724	-854.1	2.663	-649.5	-124.8
Carboxylated/Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	3.638	-86.3	3.690	-79.0	3.694	-76.0	3.562	-64.5	-84.1
Sulphated – H <sub>2</sub> O	3.406	-66.1	3.403	-56.7	3.415	-53.9	3.479	-42.0	-26.7
Sulphated – Na <sup>+</sup>	2.760	-427.9	2.719	-450.7	2.921	-910.1	2.829	-652.0	-113.7
Sulphated/Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	3.641	-81.7	3.610	-77.5	4.094	-76.1	3.903	-77.4	-62.7



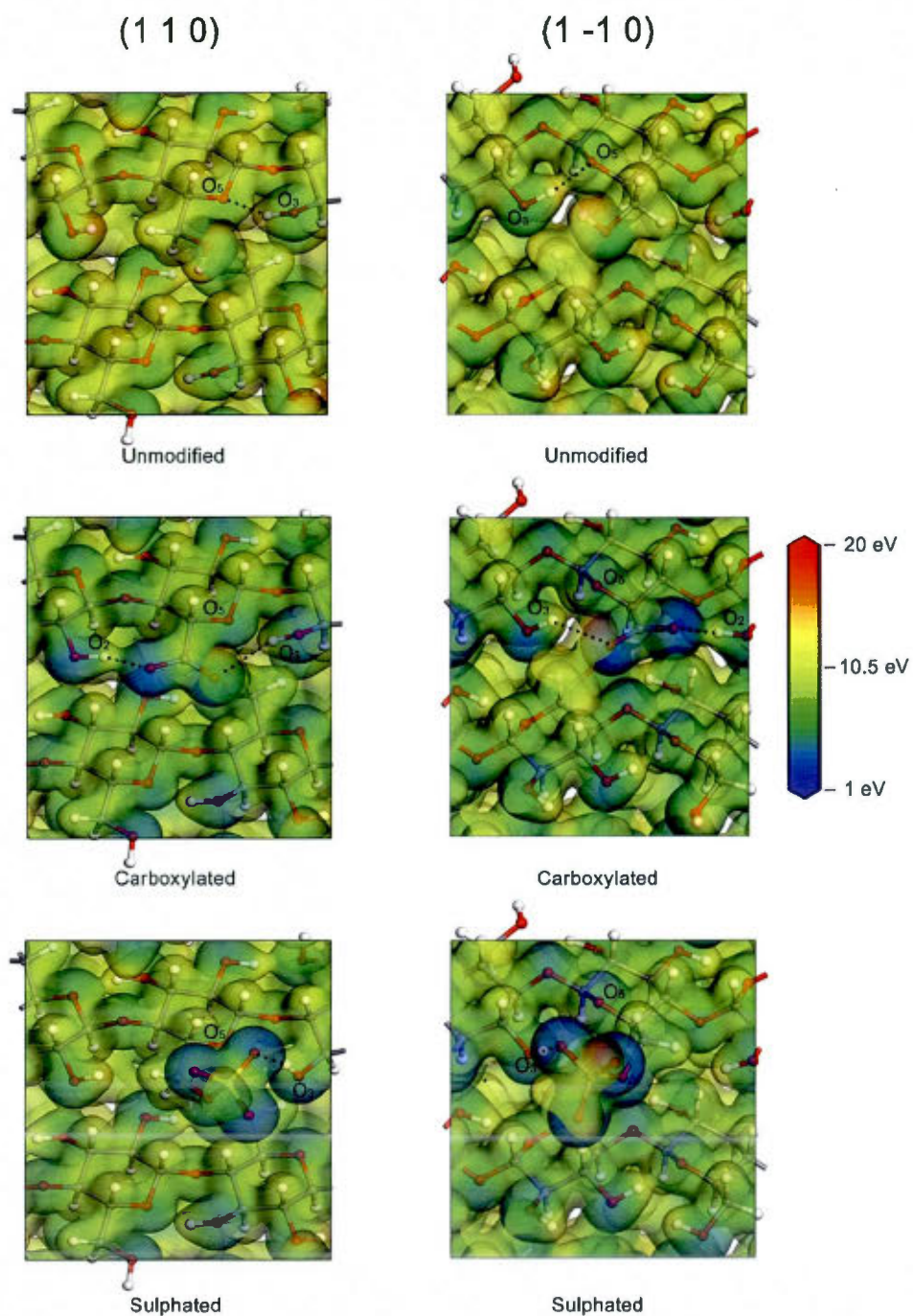


Figure 2.6 Optimised PBE-D structure of the cellulose surfaces along with the electrostatic potential maps. Note the O<sub>3</sub>...O<sub>5</sub> hydrogen bonds.

The adsorption energies of the sodium cation on the (1 1 0) surface are also found to be much higher than those calculated with the benchmark models. Looking at the structures shown in figure 2.7d, 2.7e and 2.7f, we find that the sodium interacts with multiple oxygens atom on the surface. The very high interaction energies show that the cation has very strong affinity towards crystalline cellulosic surfaces, more than water. When calculating surfaces with both sodium and water molecules present, we find conformations in which water interacts with both the surface and the sodium cation in similar fashion than the benchmark complexes. Those structures are shown in figure 2.7g, 2.7h and 2.7i. The adsorption of water with surfaces containing sodium is found to be higher with the unmodified and sulphated surface (-110.3 and -77.4 kJ/mol at the B3LYP/6-31G\* level) than the surfaces without sodium. Water binds more weakly to the carboxylated/ $\text{Na}^+$  surface. This shows the inclusion of sodium ions on the surface of cellulose can tune its hydrophilicity.

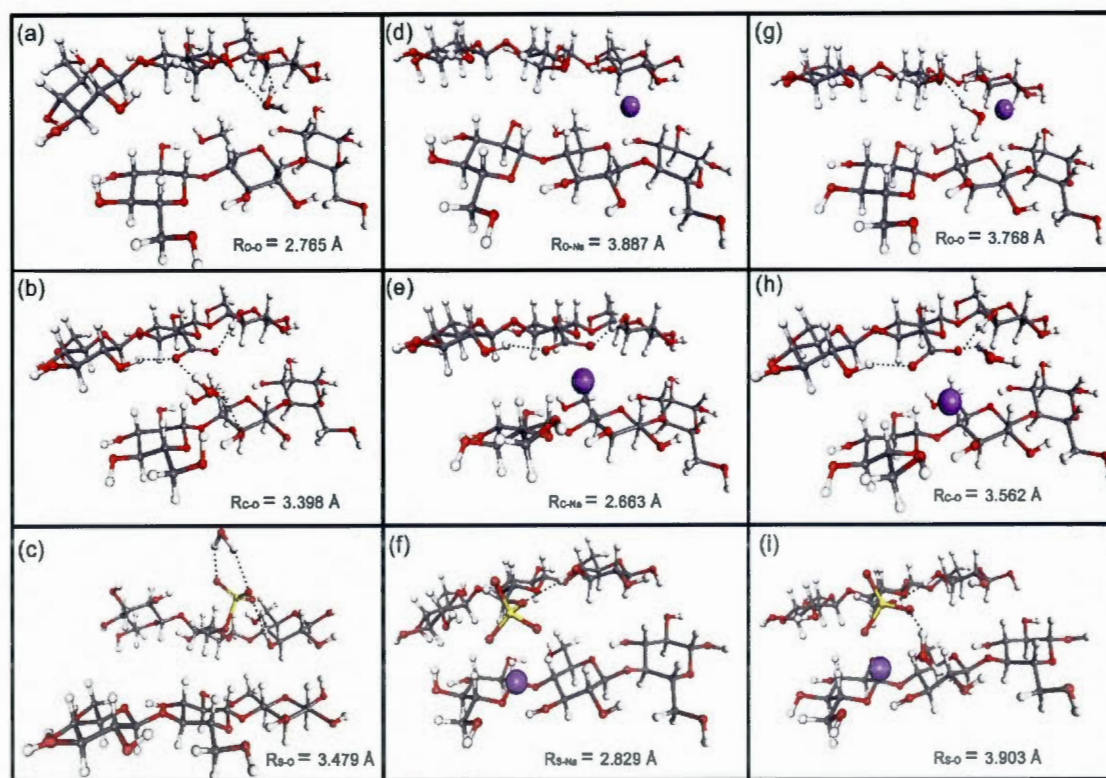


Figure 2.7 B3LYP/6-31G\* optimised (1 1 0) cellulose surfaces with adsorbed water and sodium cation. The bottom cellulose layers are omitted for clarity.

Adsorption of water and ions were calculated on the (1 -1 0) surface. The interaction energies are reported in table 2.3. The adsorption energies of water to the surfaces are found to be slightly higher in all three cases. The same can be said for the adsorption of sodium cation. Water and ions thus interact differently with the different facets of cellulose crystals, which may help explain its previously observed anisotropic behaviour [39,42,101].

The absorption energies were also calculated with implicit solvation in water, to obtain more realistic energetic values, especially with the sodium cation. In the gas phase, sodium adsorption on cellulosic surfaces has interaction energies even higher than some covalent bonds [102]. The calculation of adsorption energies in implicit water with the B3LYP functional of water with both the (1 1 0 and (1 -1 0) surface only changes by a few kJ/mol. However, in the systems containing sodium, the interaction energies are significantly lower, with values corresponding to typical non-covalent interactions. Even with the solvation scheme, it is still found that sodium adsorption on the crystal surface is likely, even in the case of the neutral, unmodified surface.

Tableau 2.3 Equilibrium distances (Å) and interaction energies (kJ/mol) of water and sodium with the (1 -1 0) cellulose surface.

Cellulose surface	PBE-D		B3LYP/6-31G*		B3LYP/6-31G* (solvated in water)
	$r_{eq}$	$\Delta E$	$r_{eq}$	$\Delta E$	$\Delta E$
Unmodified – H <sub>2</sub> O	2.758	-66.2	7.761	-71.4	-77.9
Unmodified – Na <sup>+</sup>	2.382	-577.6	3.464	-351.2	-65.7
Unmodified/Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	4.211	-80.4	4.284	-106.9	-77.7
Carboxylated – H <sub>2</sub> O	3.195	-73.8	3.233	-91.5	-87.4
Carboxylated – Na <sup>+</sup>	2.609	-973.8	2.603	-732.9	-157.2
Carboxylated/Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	3.822	-74.3	3.581	-91.5	-73.8
Sulphated – H <sub>2</sub> O	3.442	-52.1	3.555	-64.6	-59.9
Sulphated – Na <sup>+</sup>	2.911	-956.6	2.868	-689.2	-103.6
Sulphated/Na <sup>+</sup> – H <sub>2</sub> O	3.421	-100.2	3.492	-102.1	-83.2



#### 2.4.6 Cellulose Surface – Surface interaction potential energy curves

Interaction energy curves between two cellulose (1 1 0) and two cellulose (1 -1 0) surfaces were calculated as a function of distance and angles between them at the B3LYP/6-31G\* level of theory. The results are shown in figure 2.8. The unmodified surfaces show little to no repulsion between each other which is to be expected since pristine CNCs are difficult to disperse. Sulphated surfaces show the strongest repulsions. The results also show, the (1 -1 0) surfaces show stronger repulsion towards each other which could lead us to believe that CNCs self-assemble by stacking (1 1 0) surfaces. Moreover, the energy curves were also calculated by varying the angle between the cellulosic clusters. The curves in figure 2.8b show that the repulsion strength of (1 -1 0) sulphated surfaces decreases when the surfaces are rotated away from each other while it very slightly increases in the case of the (1 1 0) surface. This could indicate that the chiral nematic behaviour of CNC suspensions are not only caused by chiral twists in cellulose found in a previous computational study [65] but also by the crystals simply rotating away from each other in order to minimize the repulsion energy.

#### 2.5 Conclusions

The study of monohydrated hydration complexes reveals the performance of three DFT functionals at reproducing higher level MP2 results. B3LYP was found to correctly reproduce the potential energy curves of single water complexes with ethanol, acetate and methyl sulphate. When dealing with strictly ionic interactions, the long-range dispersion corrected functional  $\omega$ B97X-D best reproduced the MP2 results. For complexes with both water and sodium, the B3LYP and  $\omega$ B97X-D functionals both yield satisfactory results.

The PBE-D and B3LYP/6-31G\* methods were also benchmarked and were found to correctly reproduce the interaction energies with water. Unmodified, carboxylated and sulphated cellulose surfaces were optimized using the B3LYP and PBE-D functionals, and it was found that the (1 -1 0) surface has a slightly more negative electrostatic potential map. Both surfaces show strong affinity toward water and sodium cations. The adsorption energies

are found to be slightly higher on the (1 -1 0) surface. The introduction of negatively charged groups on the surfaces also showed hydrogen bond network changes. Potential energy curves between cellulose surfaces were also calculated. The results showed that the (1 -1 0) surfaces were more repulsive toward each other than the (1 1 0) surfaces. Those results can help better understand the self-assembly mechanism of CNCs in order to accelerate development of novel materials based on these natural resources.

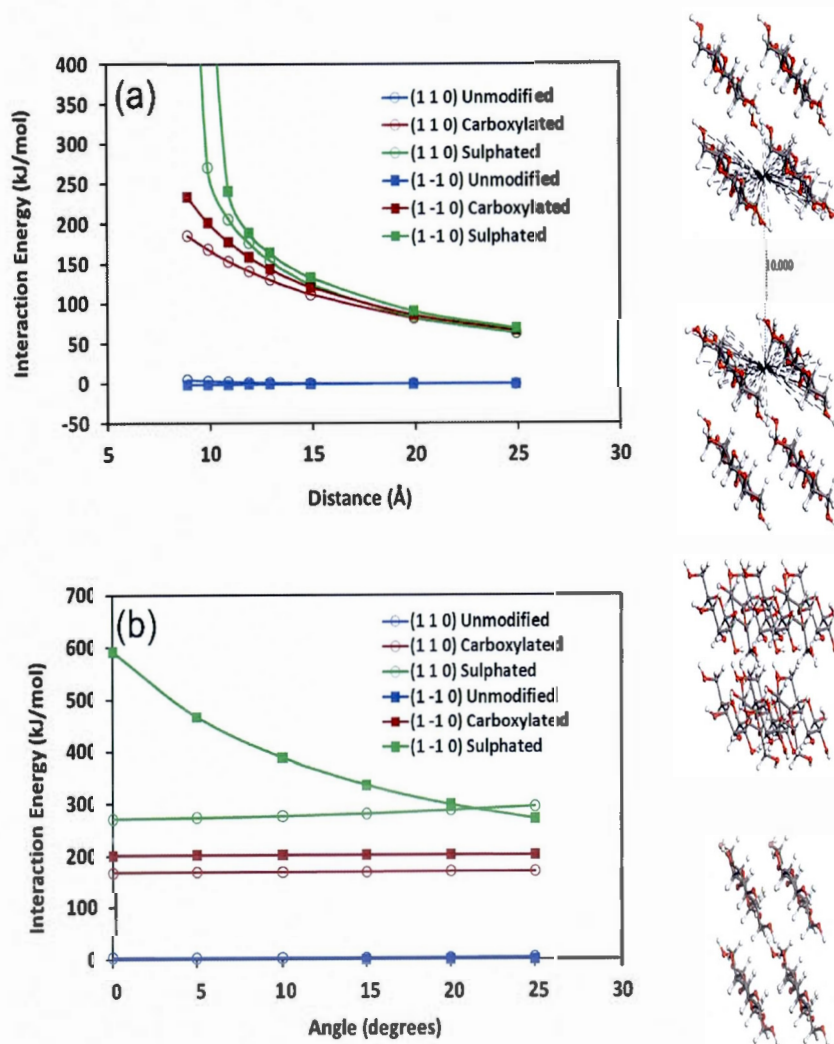


Figure 2.8 Interaction energies between cellulose surfaces.



## CHAPITRE III

### SIMULATION MÉSCOPIQUE DE LA CELLULOSE NANOCRISTALLINE

#### 3.1 Introduction

Une partie de cette maîtrise était consacrée à l'élaboration d'une méthode de simulation mésoscopique pour la cellulose nanocristalline. Étant donné que ce matériau est de taille considérable, les méthodes de mécanique moléculaire conventionnelle ne sont pas en mesure de simuler un ensemble de plusieurs nanoparticules, ce qui serait souhaitable pour pouvoir simuler des mélanges polymères/cellulose nanocristalline ou autres nanocomposites. De plus, même la simulation de dispersion de ces cristaux demeure impossible à ce jour. Les méthodes mésoscopique sont des méthodes encore relativement peu utilisées dues à leur non-trivialité surtout lors du choix de fragmentation du système en billes plus grossières. Bien des détails sont perdus lors de la construction d'un modèle mésoscopique, surtout les liaisons hydrogène. Le champ de force se doit de reproduire le plus correctement possible la structure des matériaux étudiés. Ce chapitre est consacré à la simulation de la structure cristalline de la cellulose à l'aide du champ de force mésoscopique MARTINI. Le choix des modèles tronqués utilisés est discuté et la description du champ de force est abordée.

#### 3.2 Détails des simulations

##### 3.2.1 Choix des modèles mésoscopiques

Une partie importante du champ de force est la définition du système. Il existe présentement deux façons publiées de représenter la cellulose cristalline par *coarse-graining*. Une méthode propose de remplacer une unité glucose entière par une seule particule [103] et l'autre est la

méthode illustrée sur la figure 1.19. La méthode qui contient 3 particules par unité glucose est choisie pour cette étude afin de garder un certain niveau de détail. À l'aide de cette topologie mésoscopique de la figure 1.19, une particule de 6 par 6 chaînes de cellulose  $I_\beta$  est construite. La longueur du cristal était d'environ 20 nm, soit 40 unités glucoses de long. Les modèles sont tous construits avec l'interface graphique du logiciel commercial Materials Studio 6.0 d'Accelrys Inc. Une particule avec une surface modifiée par des sulfates chargés négativement a aussi été construite. Le nombre de charges à la surface est de 74, également réparti sur les surfaces pour un taux de charge d'environ  $0.25/\text{nm}^2$  ce qui est près des valeurs observées expérimentalement [26]. La figure 3.1 montre le modèle construit prêt pour simulation.

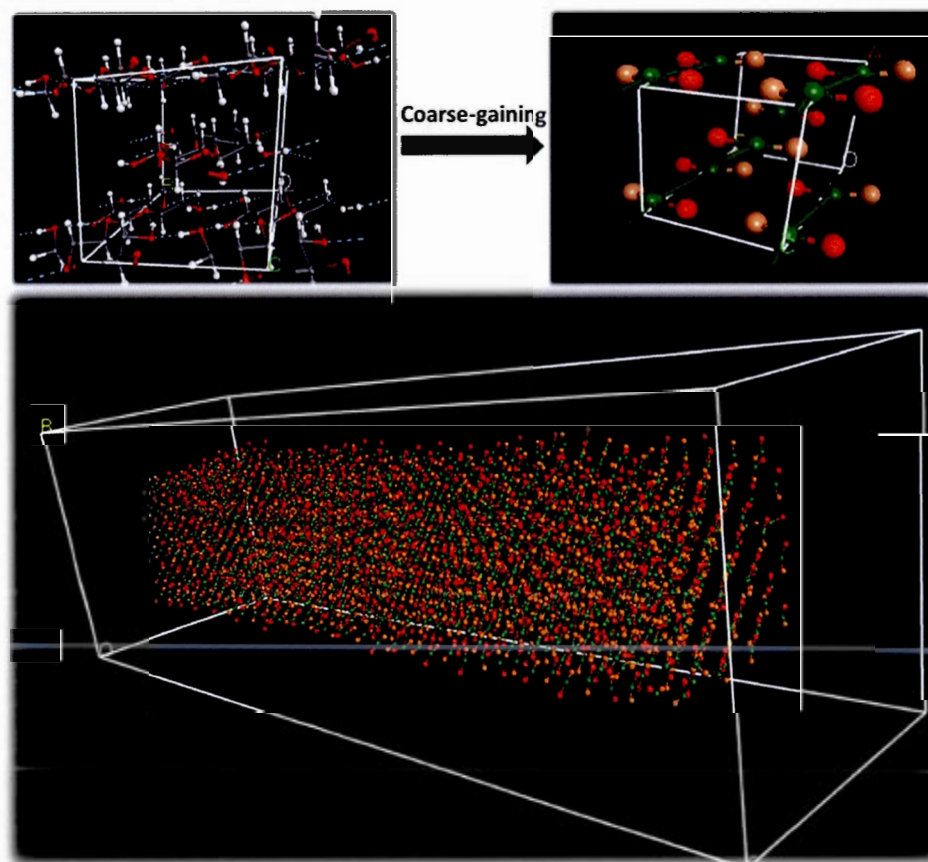


Figure 3.1      Processus de fragmentation du modèle atomistique de cellulose cristalline et nanoparticule de cellulose à l'échelle mésoscopique.

Les nanoparticules ont été simulées dans l'eau. Typiquement, l'eau n'est représentée que par une seule particule, avec une certaine masse multiple de 18 g/mol, la masse molaire d'une molécule d'eau selon le champ de force. Dans le champ de force MARTINI, une particule d'eau équivaut à 4 molécules et possède une masse de 72 g/mol. Le fait d'utiliser ce modèle pour l'eau comporte d'importantes limitations. Une limitation majeure, est que le modèle d'eau est totalement non-polarisable. Ceci entraîne donc de grandes erreurs pour la simulation de systèmes chargés, tel que la cellulose nanocristalline modifiée ou bien des électrolytes comme NaCl. Une étude parue très récemment propose d'augmenter le modèle d'eau avec des particules chargées négativement et positivement ( $q=\pm 0,46$ ), qui sont rattachées à la particule d'eau centrale à l'aide d'une forte constante de liaison et qui sont quasi-libres de rotation autour de celle-ci avec une faible constante de force angulaire [104]. Le nouveau modèle d'eau proposé est montré sur la figure 3.2. Les parties chargées au sein de la même particule sont invisibles rapports à elles-mêmes et donc, les charges nouvellement introduites interagissent seulement avec celles des particules voisines. Ce modèle introduit un certain niveau de polarisabilité aux simulations mésoscopique sans trop augmenter le cout informatique des simulations.

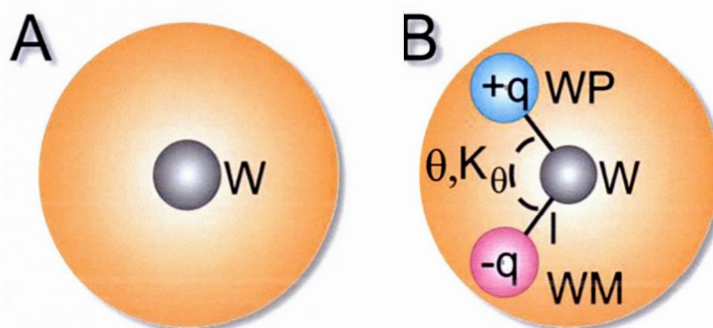


Figure 3.2 Modèle d'eau mésoscopique polarisable [104].

Pour les simulations, étant donné que la cellulose nanocristalline modifiée est étudiée en présence d'électrolytes, le modèle d'eau polarisable a été employé. Le tableau 3.1 contient un résumé de toutes les particules utilisées dans les systèmes étudiés.

Tableau 3.1 Particules mésoscopiques utilisés lors des simulations

Particule	Description	Masse (g/mol)	Charge
B1	Particule centrale de la cellulose	58,04	0
B2	Particule qui contient l'hydroxyle primaire en C <sub>6</sub>	44,05	0
B3	Particule qui contient les deux hydroxyles sur le C <sub>2</sub> et C <sub>3</sub>	60,05	0
S	Modification chimique du C <sub>6</sub> par un ester de sulfate négatif	80,06	-1
W	Particule d'eau neutre	24,00	0
WP	Particule d'eau positive	24,00	0.46
WM	Particule d'eau négative	24,00	-0.46
Na <sup>+</sup>	Ion sodium	22,99	1
Cl <sup>-</sup>	Ion chlorure	35,45	-1

### 3.2.2 Description des interactions et du champ de force MARTINI

#### 3.2.2.1 Interactions covalentes

Le champ de force MARTINI fonctionne avec des équations de mécanique classique pour décrire les interactions covalentes d'un modèle. Les interactions décrites dans ce champ de force sont la force de la liaison, l'angle entre les liaisons et le potentiel de torsion. Dans ce champ de force, les liens entre les particules sont décrits par le potentiel faible harmonique suivant :

$$E = \frac{K_0}{2} (R - R_0)^2$$

Eq. (3.2)

$K_0$  et  $R_0$  désignent la constante de force de la liaison et la distance à l'équilibre. Les interactions angulaires quant à elles, sont désignées par la relation suivante :

$$E = \frac{K_0}{2} (\cos \theta - \cos \theta_0)^2$$

Eq. (3.3)

Cette équation est un potentiel sinusoïdal harmonique, où  $K_0$  et  $\cos \theta_0$  représentent la constante de force angulaire et la valeur de l'angle entre les liaisons à l'équilibre. Finalement,

les angles de torsion entre les connexions chimiques sont calculés à l'aide de l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{2} \sum_j \left\{ B_j \left( 1 + \cos \left[ n_j \varphi - \varphi_0 \right] \right) \right\}$$

Eq. (3.4)

Où  $B_j$  est la barrière énergétique de l'angle de torsion,  $n_j$  est la périodicité de la rotation de l'angle dièdre et  $\varphi_0$  est l'angle à l'équilibre. Les paramètres pour la force des liaisons sont reportés dans le tableau 3.2 suivant. Les paramètres angulaires et de torsions sont donnés dans les tableaux 3.3 et 3.4. Tous les paramètres sont tirés de la littérature [64,69], sauf ceux pour la particule S. Ceux-ci sont adaptés à partir des modèles calculés en DFT.

Tableau 3.2 Paramètres d'interactions covalentes utilisés pour les simulations

Lien	$K_0$ (kcal $\times$ mol $^{-1}\times$ Å $^{-2}$ )	$R_0$ (°)
B1 – B2	71.676	2.420
B1 – B3	71.676	2.840
B1 – B1	71.676	5.180
B1 – S	71.676	3.316
W – WP	71.676	1.400
W – WM	71.676	1.400

Tableau 3.3 Paramètres d'interactions angulaires utilisés pour les simulations

Lien	$K_0$ (kcal $\times$ mol $^{-1}$ )	$\theta_0$ (°)
B2 – B1 – B2	11.946	120
B2 – B1 – B3	5.973	60
B2 – B2 – B2	358.509	160.5
B1 – B2 – S	11.946	120
WP – W – WM	1.0035	0



Tableau 3.4 Paramètres d'angles de torsion utilisés pour les simulations

Lien	$B_i$ (kcal×mol <sup>-1</sup> )	$\varphi_0$ (°)	$n_i$
B2 – B1 – B1 – B2	1.195	0	1
B2 – B1 – B1 – B3	1.912	-180	1

### 3.2.2.2 Interactions non-covalentes

Les liaisons covalentes sont généralement les termes les plus simples à implémenter dans les champs de force de mécanique classique ou mésoscopiques. La plus grande difficulté dans ces types de champ de force est le calcul des interactions non-covalentes. La description de ces interactions est d'ordre plutôt général. Dans le champ de force MARTINI, les interactions non-covalentes pour les particules non chargées sont calculées par un potentiel 6-12 de Lennard-Jones tel qu'indiqué dans l'équation suivante :

$$E = D_0 \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right]$$

Eq. (3.5)

Ici,  $D_0$  est le minimum du puits de potentiel entre les deux particules et  $R_0$  est la distance à laquelle se trouve ce minimum. Ce paramètre est issu de résultats de simulations atomistiques. Ces interactions sont de faible portée et elles tentent de reproduire les interactions de van der Waals. Les interactions électrostatiques, pour les particules chargées, sont décrites en plus par une autre expression de nature coulombique :

$$E = C \frac{q_i q_j}{\epsilon R}$$

Eq. (3.6)

Dans cette expression,  $C$  est une constante,  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges des deux particules impliquées dans le calcul,  $\epsilon$  est la constante diélectrique et  $R$  est la distance entre les deux particules. Le tableau suivant comporte les paramètres d'interactions de Lennard-Jones en kcal/mol. Sauf indication contraire, la valeur de  $R_0$  est de 5.276 Å. Dans ce champ de force, les interactions sont classées par groupes selon leurs polarités ou leurs charges. Ainsi, on

sélectionne le groupe qui représente le plus la particule et un paramètre d'interaction de van der Waals lui est attribué. La distance maximale des interactions est de 12 Å.

Tableau 3.5 Paramètres d'interactions ( $D_0$ ) de van der Waals des particules mésoscopique en kcal/mol.

Particule	B1	B2	B3	S	W	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
B1	0,478*						
B2	1,076	1,195					
B3	1,076	1,195	1,195				
S	1,076	1,338	1,338	0,837			
W	0,956	1,076	1,076	1,195	0,956		
Na <sup>+</sup>	1,338	1,338	1,338	0,956	1,195	0,837	
Cl <sup>-</sup>	1,076	1,338	1,338	0,837	1,195	0,956	0,837

\*Pour cette interaction, la valeur de  $R_0$  est de 6.959 Å.

### 3.2.3 Paramètres des simulations

Pour l'étude de ce modèle mésoscopique qui représente la cellulose cristalline, les paramètres du champ de force MARTINI mentionnés dans le chapitre précédent sont utilisés. Deux simulations ont été effectuées. Une première simulation a été faite à partir d'une particule de cellulose nanocristalline de  $6 \times 6$  chaînes de cellulose de 40 unités glucoses. La particule a été placée dans une boîte avec conditions périodiques frontières rectangulaires de solvant de  $65 \times 65 \times 250$  nm de longueur. La boîte contenait 6415 particules de type W. Le modèle solvant utilisé est celui illustré dans la figure 3.2. Le système a tout d'abord été optimisé géométriquement, afin d'enlever les mauvais contacts initiaux à l'aide d'un algorithme de gradient conjugué. Le critère de qualité *medium* dans le menu de simulation de l'interface graphique Materials Studio 6.0 a été sélectionné, ce qui signifie une limite de portée de 12 Å pour les interactions non-covalentes, tronquée par une fonction spline cubique. Une fois le système optimisé, celui-ci a été sujet à une simulation de dynamique moléculaire pendant 50 nanosecondes. Les simulations ont été faites à température et pression constantes, respectivement de 298K et 1 atmosphère. Le thermomètre et baromètre Berendsen ont été utilisés pour le contrôle de ces observables. Une échelle de temps de 20 femtosecondes par itération de calcul a été utilisée pour un total de 2 500 000 étapes discrètes lors de la

simulation. L'algorithme d'intégration «*leapfrog*» a été utilisé. La figure 3.3 montre le système initial en question.

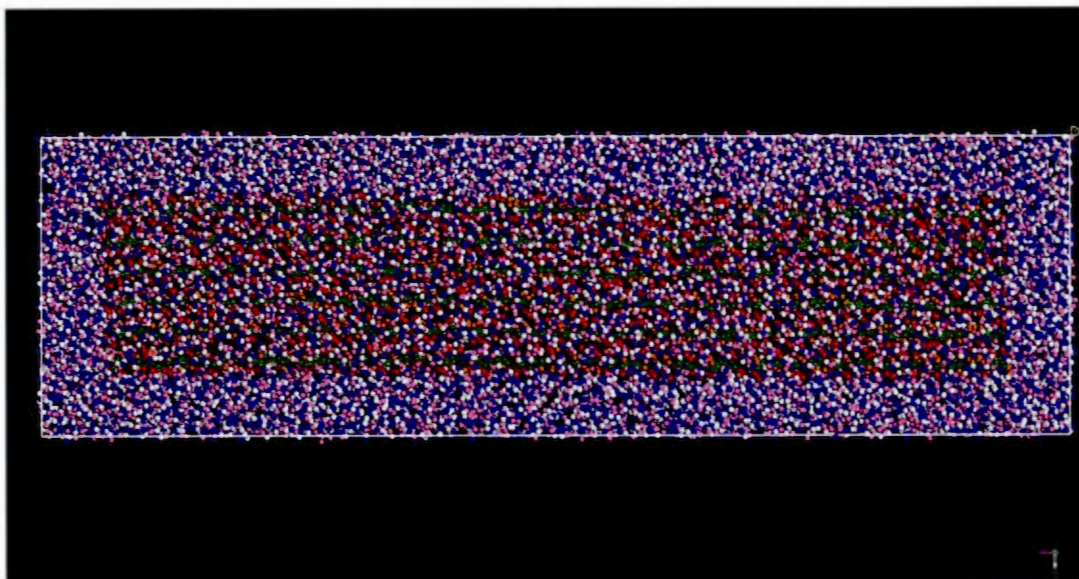


Figure 3.3      Système initial de la particule de cellulose cristalline avec solvant.

Pour la deuxième simulation, une particule chargée négativement par des groupements sulfates a été simulée en présence de NaCl. Tout d'abord, la particule précédente a été modifiée en ajoutant des particules de type S aléatoirement sur ses surfaces. En tout, 74 particules S ont été ajoutées. La particule a ensuite été placée dans une boîte rectangulaire de  $80 \times 80 \times 250$  nm de longueur avec 10277 particules W. 74 particules  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ont été ajoutées dans la boîte de simulation. Le système a ensuite été équilibré selon les mêmes paramètres que précédemment et une simulation de dynamique moléculaire a été lancée pour 100 nanosecondes, afin d'étudier le comportement des espèces ioniques autour de la particule de cellulose cristalline. La figure 3.4 montre le système de cellulose cristalline modifiée. On peut y voir les groupements sulfates en jaune. Les ions sodium et chlorure sont en mauve et verts respectivement.



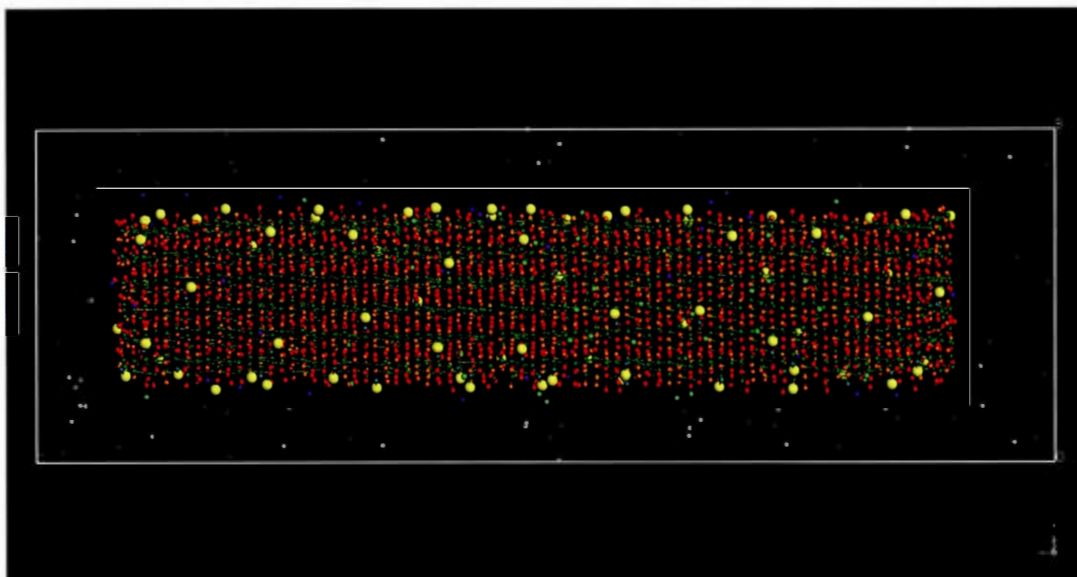


Figure 3.4      Système initial de la particule de cellulose cristalline modifiée.

#### 3.2.4 Description des analyses

La modélisation de cellulose cristalline à l'échelle mésoscopique avait deux buts distincts. Le premier était de valider le modèle, tel qu'implémenté dans la suite de logiciel commercial Materials Studio 6.0. Le champ de force a dû être créé et modifié pour être utilisable dans ce logiciel. Une des façons de valider le champ de force MARTINI pour son utilisation dans le domaine de la cellulose est de vérifier son aptitude à reproduire la structure cristallographique de la cellulose. Pour ce faire, la simulation de la particule non modifiée a été analysée. Les paramètres cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  ont été extraits des trajectoires de dynamique moléculaire. Les critères de distances pour mesurer les paramètres  $a$  et  $b$  sont indiqués dans la figure 3.5. Le paramètre  $c$  est la distance entre trois particules centrales vertes montrées sur la figure 3.6.

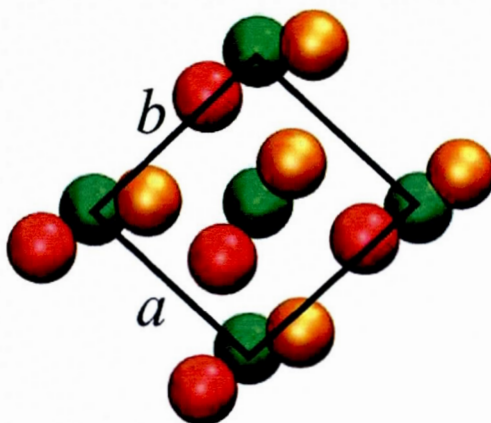


Figure 3.5 Mesure des paramètres cristallographiques  $a$  et  $b$  du modèle mésoscopique de cellulose cristalline [69].

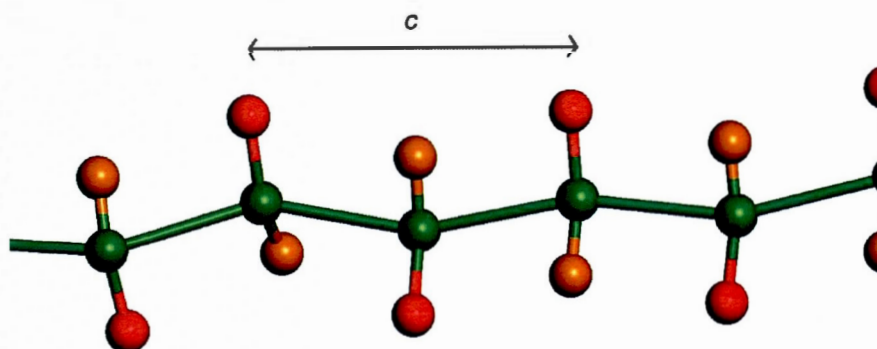


Figure 3.6 Mesure du paramètre cristallographique  $c$  du modèle mésoscopique de cellulose cristalline.

La deuxième simulation, soit celle de la particule de cellulose cristalline modifiée, avait pour but de tester le modèle d'eau polarisable. Dans le champ de force original, l'eau ne contient aucune charge et ne peut pas interagir avec des espèces chargées tels que les électrolytes. Pour que le modèle soit valable, il faut que les ions interagissent avec l'eau et la cellulose



cristalline chargée négativement de façon réaliste, ce qui est difficile avec le modèle d'eau non polarisable étant donné que les interactions de van der Waals non chargées sont de très courte portée et donc, elles ont du mal à reproduire une double couche électrique autour d'une particule. Le modèle d'eau polarisable augmente la mobilité des ions ce qui permet de les modéliser plus réalistement [104]. On cherche donc à savoir la densité des ions autour de la surface du cristal. Pour ce faire, on utilise comme outil la fonction de distribution radiale qui est exprimée de la façon suivante :

$$\text{Eq. (3.7)} \quad x_{\alpha} x_{\beta} \rho g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \sum_{j=1}^{N_{\beta}} \delta(r - r_i + r_j) \right\rangle$$

Où  $x$  désigne la fraction molaire des espèces,  $\rho$  est la densité du milieu,  $N$  est le nombre de particules et  $r$  est la distance d'une particule par rapport à une référence. Cet outil mesure la probabilité de trouver une particule à une certaine distance  $r$  à partir d'une référence, souvent définie comme une autre particule du système. La densité d'une particule est calculée pour chaque incrément infinitésimal  $dr$  par rapport à une autre particule. La figure 3.7 montre comment cette fonction est calculée. Cet outil servira à analyser la distribution d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  autour de la surface de la particule.

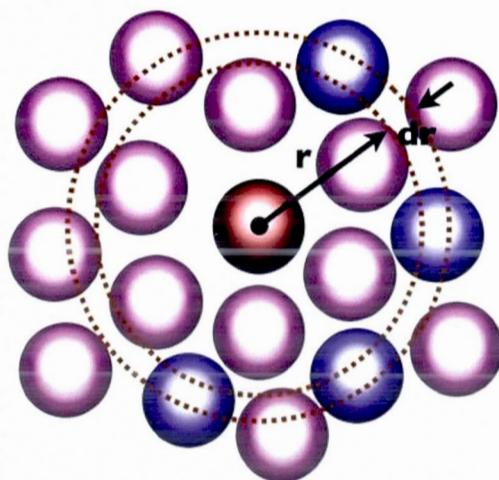


Figure 3.7 Probabilité de trouver une particule à une distance  $r$  par rapport à une référence.

### 3.3 Résultats et discussion

La structure cristalline obtenue après simulation de dynamique moléculaire mésoscopique à 298K et 1 atm est analysée. Lors d'une simulation de dynamique moléculaire, les atomes sont sujets aux équations de Newton et se déplacent dans le temps de simulation. Si le temps de simulation est suffisamment long, le système devient à l'équilibre. C'est lors que le système est à son équilibre qu'il est possible d'extraire des données structurales ou énergétiques valables. Il est possible de déterminer si le système est à l'équilibre ou non en vérifiant l'évolution énergétique du système. Un exemple de simulation typique est donné sur la figure 3.8. Sur cette figure, on voit que l'énergie diminue abruptement et reste stable pour le reste de la simulation. Lorsque l'énergie reste stable pendant un certain laps de temps, on peut considérer la simulation comme étant équilibrée.

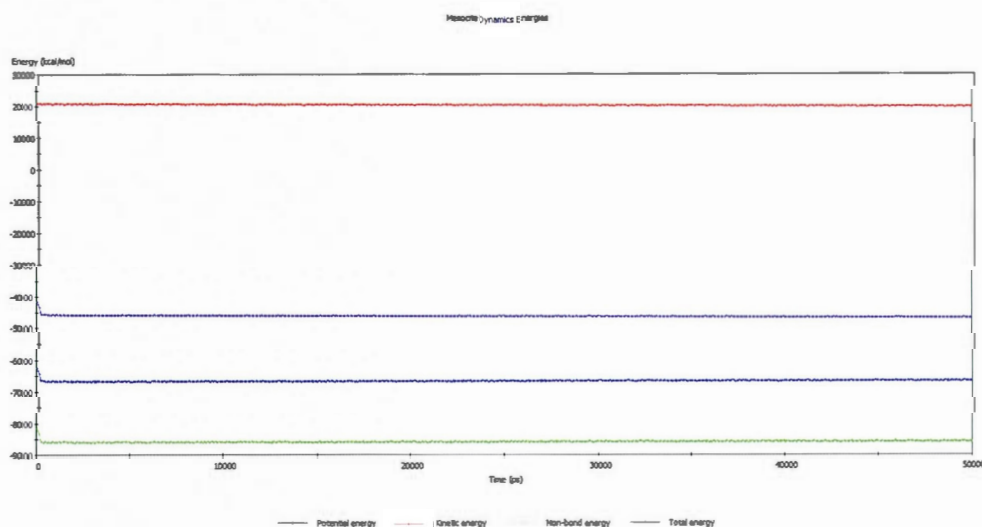


Figure 3.8 Suivi de l'énergie d'une simulation de dynamique moléculaire.

#### 3.3.1 Structure cristalline de la cellulose

La structure cristalline d'une particule non-modifiée est analysée à partir d'une trajectoire de dynamique moléculaire de 50 ns. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.6. Le paramètre  $\alpha$ , qui indique la distance inter feuillet entre les plans de cellulose, donne une valeur très près

de la structure cristalline expérimentale. La valeur simulée par le modèle mésoscopique à l'aide du champ de force MARTINI est supérieure à la valeur expérimentale de seulement 1,5%. Ceci est excellent puisque les interactions de type plutôt dispersives peuvent être plus difficiles à modéliser. Par contre, le paramètre  $b$  est surestimé de 19,7%. Ce résultat indique que le champ de force reproduit mal l'interaction entre deux chaînes de cellulose. Cette interaction, qui est de nature plutôt électrostatique par le biais de multiples liens hydrogènes, est prédite comme étant plus faible dans le modèle mésoscopique. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans cette méthode de calcul, les interactions non-covalentes sont calculées par un potentiel de Lennard-Jones et étant donné qu'aucune particule au sein de la cellulose n'est chargée, il n'y a pas d'interactions électrostatiques. Le paramètre  $c$ , qui relate des liaisons covalentes dans la chaîne cellulosique, est assez bien reproduit avec seulement -1,1% d'écart. Le modèle mésoscopique est également assez fin pour assez bien capturer le détail de l'angle de la maille cristalline.

Tableau 3.6 Paramètres cristallographiques simulés et expérimentaux de la cellulose cristalline.

	Valeurs simulées	Valeurs expérimentales[2]
$a$ (Å)	7,9	7,784
$b$ (Å)	9,8	8,201
$c$ (Å)	10,3	10,38
$\gamma$ (°)	93,3	96,5

### 3.3.2 Distribution des électrolytes

La particule modifiée par des groupements sulfates ionisés a été simulée dans un solvant pour 100 nanosecondes en présence de NaCl. Cette simulation servait à voir la distribution des ions autour de la particule. Pour ce faire, on utilise la fonction de distribution radiale. Cette fonction est calculée entre les billes centrales B1 et les ions. Les résultats sont montrés dans la figure 3.9. Plus la valeur de  $g(r)$  est grande, plus il y a des probabilités de retrouver la particule définie à cette distance. On décèle tout d'abord un large pic vers 5 Å, pour chacun des deux ions ce qui indique que ces espèces sont adsorbées également sur la surface du cristal. Ceci est normal puisqu'à cette distance, le potentiel de Lennard-Jones a beaucoup

d'influence. On remarque que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ont des paramètres d'interaction de van der Waals similaires et donc, ce résultat est attendu. On remarque que plus loin, vers 8-9 Å, il y a une plus grande probabilité de retrouver des ions sodium. Plus loin, vers 11 Å on retrouve plus d'ions chlorure. Ceci est le résultat souhaitable puisqu'on s'attend qu'il y ait davantage d'ions chargés positivement plus près de la particule chargée négativement. Le champ de force MARTINI, à l'aide du modèle d'eau polarisable est donc capable de modéliser des particules ioniques de façon réaliste.

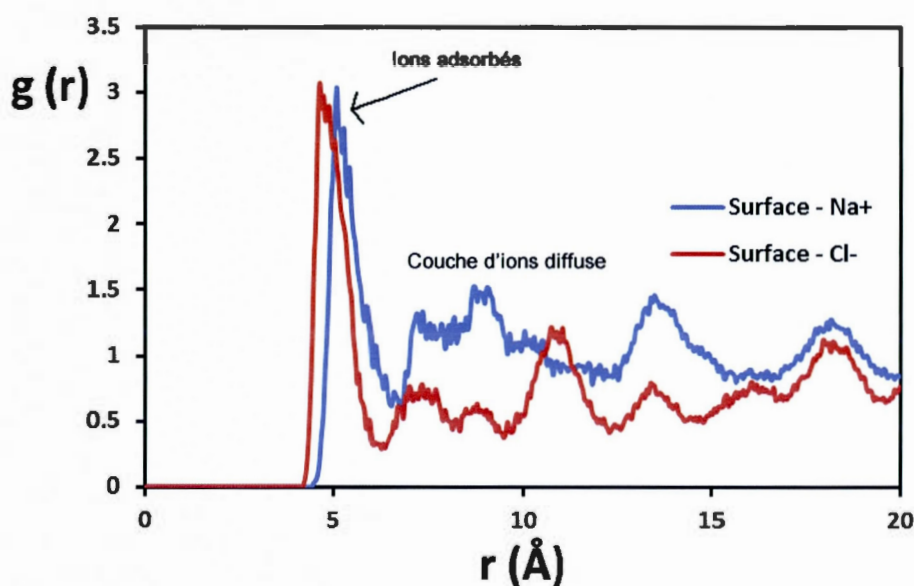


Figure 3.9 Fonction de distribution radiale de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  avec les particules B1 en surface de la particule.

### 3.4 Conclusions et considérations futures

Ce chapitre de ce mémoire de maîtrise avait pour but d'explorer les capacités du champ de force mésoscopique MARTINI à modéliser la cellulose cristalline. Il y a relativement peu de développements sur la simulation mésoscopique sur les matériaux issus de la biomasse. Premièrement, un modèle de fragmentation du modèle atomistique de la littérature a été employé. Ce modèle contient 3 billes distinctes qui représentent une unité glucose entière. Le

champ de force a été testé pour vérifier ses aptitudes à reproduire la structure cristalline de la cellulose naturelle  $I_\beta$ . On remarque par la première simulation que le champ de force reproduit très bien les valeurs  $a$ ,  $c$  et même l'angle  $\gamma$  de la maille cristalline. Cependant, le paramètre  $b$  qui désigne la distance entre deux chaînes de polysaccharides est mal reproduit. Il resterait donc de l'optimisation à faire sur ce champ de force. Il serait possible de faire cela soit en modifiant les paramètres de van der Waals, ou bien en introduisant des charges partielles dans les billes mésoscopiques.

On cherchait également à vérifier si le champ de force pouvait décrire assez bien les interactions ioniques, puisque ceci est encore un défi actuel dans la modélisation moléculaire à l'échelle classique. On remarque qu'avec la fonction de distribution radiale, les ions sodium semblent rester plus près de la nanoparticule chargée négativement, ce qui est le comportement attendu. Le modèle actuel pourrait être utilisé pour simuler le comportement de plusieurs particules en solution ou bien pour étudier l'interaction de polymères avec ce matériau pour la préparation de nouveaux composites basés sur les ressources naturelles. Cependant, il faut savoir les limitations de celui-ci : la structure cristalline de la cellulose est légèrement gonflée dans l'axe cristallographique  $b$  ce qui laisse croire que l'énergie interne du cristal de cellulose n'est pas calculée correctement.



## CHAPITRE IV

### CONCLUSION FINALE

La cellulose nanocristalline est un nouveau nanomatériau organique qui suscite beaucoup d'attention pour la recherche [3,9] et maintenant disponible commercialement par CelluForce. Ce matériau possède des propriétés mécaniques très intéressantes et est relativement facile à produire. Il est également possible de modifier sa surface pour conférer à ce matériau les propriétés désirées. La caractéristique la plus spectaculaire de la nanocellulose cristalline est ses propriétés d'auto-assemblage. La cellulose à l'échelle nanométrique montre des phases anisotropes en suspension ayant un comportement typique des cristaux liquides. Les propriétés de surfaces et d'auto-assemblage de la cellulose nanocristalline sont encore mal connues et une des façons de pouvoir investiguer ses propriétés est la modélisation moléculaire. Plus précisément, les propriétés de surface de la cellulose cristalline ont été sondées par calcul *ab initio* pour une plus grande précision.

Premièrement, plusieurs fonctionnelles de DFT, une méthode de calcul de chimie quantique, ont été testées par rapport à une méthode de calcul de plus haut niveau (MP2). Ces calculs servaient à savoir quelle fonctionnelle pouvait le mieux reproduire les énergies d'interaction entre des groupements fonctionnels présents sur des surfaces de cellulose avec l'eau et l'ion sodium. Les fonctionnelles testées dans cette étude étaient B3LYP, M06-2X et  $\omega$ B97X-D. Généralement, la fonctionnelle B3LYP performe adéquatement pour les mixtes impliquant des liens hydrogènes et des interactions cation-dipôle. C'est pourquoi celle-ci a été choisie pour la série de calculs impliquant les surfaces de cellulose.

Après avoir testé les fonctionnelles de DFT, des calculs ont été effectués avec les fonctionnelles B3LYP et PBE-D. Les calculs démontrent qu'il existe une différence entre les

surfaces hydrophiles  $(1\ 1\ 0)$  et  $(1\ \bar{1}\ 0)$ . L'énergie d'adsorption de l'eau ou bien d'ion sodium sur la surface  $(1\ 1\ 0)$  est moins grande que sur sa contrepartie. Ceci pourrait donc expliquer les propriétés anisotropes de ce matériau qui sont mal expliquées. Une autre conclusion intéressante de ces calculs est que la cellulose modifiée chimiquement par un carboxylate ou un sulfate subit un réarrangement de liens hydrogènes à sa surface. En effet, on peut remarquer que le lien entre  $O_5$  et  $O_3$  est brisé, ce qui pourrait avoir un effet sur la stabilité du matériau.

La cellulose cristalline a également été étudiée par des méthodes de calculs classiques. Un modèle mésoscopique de cellulose a été adapté de la littérature et implémenté dans la suite de logiciels commerciaux Materials Studio 6.0. Des simulations de dynamique moléculaire utilisant le champ de force MARTINI ont été faites sur des nanoparticules de cellulose dans un modèle de solvant polarisable. Le résultat de ces simulations montre que le champ de force possède certaines lacunes pour reproduire la structure cristalline exacte de la cellulose  $I_\beta$ . Par contre, les particules chargées  $Na^+$  et  $Cl^-$  semblent posséder un comportement réaliste.

Le calcul informatique devient un outil de plus en plus utilisé dans le domaine des matériaux, que ce soit pour investiguer des propriétés qui sont difficilement mesurables ou pour corroborer les résultats de certaines expérimentations. Le développement de nouvelles méthodes de calcul rapides et efficaces à l'échelle quantique rend possible l'étude de systèmes contenant un grand nombre d'atomes. Cette étude comprenait des systèmes contenant plus de 500 atomes, ce qui est sans précédent dans le calcul quantique de matériaux cellulosiques. De nouvelles méthodes dans le monde de la simulation classique tentent aussi de trouver de nouvelles solutions pour pouvoir accéder à des systèmes de plus en plus grands, réalistes.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Revol, J. F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H. et Gray, D. G., *Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension*, International Journal of Biological Macromolecules, 1992, vol. 14, p. 170.
2. Nishiyama, Y., Langan, P. et Chanzy, H., *Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction*, Journal of the American Chemical Society, 2002, vol. 124, p. 9074.
3. Habibi, Y., Lucia, L. A. et Rojas, O. J., *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*, Chemical Reviews, 2010, vol. 110, p. 3479.
4. O'Sullivan, A., *Cellulose: the structure slowly unravels*, Cellulose, 1997, vol. 4, p. 173.
5. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. et Bohn, A., *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*, Angewandte Chemie International Edition, 2005, vol. 44, p. 3358.
6. Kim, J., Yun, S. et Ounaies, Z., *Discovery of Cellulose as a Smart Material*, Macromolecules, 2006, vol. 39, p. 4202.
7. Chauve, G., Heux, L., Arouini, R. et Mazeau, K., *Cellulose Poly(Ethylene-co-vinyl Acetate) Nanocomposites Studied by Molecular Modeling and Mechanical Spectroscopy*, Biomacromolecules, 2005, vol. 6, p. 2025.
8. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. et Dorris, A., *Nanocelluloses: a new family of nature-based materials.*, Angewandte Chemie (International ed. in English), 2011, vol. 50, p. 5438.

9. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. et Youngblood, J., *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*, Chemical Society Reviews, 2011, vol. 40, p. 3941.
10. Zheng, Y., Pan, Z. et Zhang, R., *Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production*, Int J Agric & Biol Eng, 2009, vol. 2, p. 51.
11. Zhu, J. Y. et Pan, X. J., *Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation.*, Bioresource technology, 2010, vol. 101, p. 4992.
12. Postek, M. T., Vladár, A., Dagata, J., Farkas, N., Ming, B., Wagner, R., Raman, A., Moon, R. J., Sabo, R. et Wegner, T. H., *Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals*, Measurement Science and Technology, 2011, vol. 22, p. 024005.
13. Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T. et Atalla, R. H., *Solid-state CP/MAS carbon-13 NMR study of cellulose polymorphs*, Macromolecules, 1989, vol. 22, p. 3168.
14. Brown, R. M., *The Biosynthesis of Cellulose*, Journal of Macromolecular Science, Part A, 1996, vol. 33, p. 1345.
15. Saxena, I. M. et Brown, R. M., *Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts*, Annals of Botany, 2005, vol. 96, p. 9.
16. Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H. et Langan, P., *Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose Ia from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction*, Journal of the American Chemical Society, 2003, vol. 125, p. 14300.
17. Anglès, M. N. et Dufresne, A., *Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. 2. Mechanical Behavior*, Macromolecules, 2001, vol. 34, p. 2921.
18. Garcia de Rodriguez, N. L., Thielemans, W. et Dufresne, A., *Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites*, Cellulose, 2006, vol. 13, p. 261.
19. Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F. et Dufresne, A., *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field*, Biomacromolecules, 2005, vol. 6, p. 612.

20. Araki, J., Wada, M., Kuga, S. et Okano, T., *Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, vol. 142, p. 75.
21. Usuda, M., Suzuki, O., Nakano, J. et Migita, N., *Acid hydrolysis of cellulose in concentrated phosphoric acid: effects of modified groups of cellulose on the rate of hydrolysis*, Kogyo Kagaku Zasshi, 1967, vol. 70, p. 349.
22. Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S. P., Brougham, D. F. et Argyropoulos, D. S., *Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface*, Journal of Materials Science, 2011, vol. 46, p. 7344.
23. Leung, C. W., Luong, J. H. T., Hrapovic, S., Lam, E., Liu, Y., Male, K. B., Mahmoud, K. et Rho, D., *Cellulose nanocrystals from renewable biomass*, 2012, brevet canadien
24. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F. et Rochas, C., *The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose*, Biomacromolecules, 2007, vol. 9, p. 57.
25. Bondeson, D., Mathew, A. et Oksman, K., *Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis*, Cellulose, 2006, vol. 13, p. 171.
26. Beck-Candanedo, S., Roman, M. et Gray, D. G., *Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions*, Biomacromolecules, 2005, vol. 6, p. 1048.
27. Montanari, S., Roumani, M. et Heux, L., *Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation*, Macromolecules, 2005, vol. 38, p. 1665.
28. Hirota, M., Tamura, N., Saito, T. et Isogai, A., *Surface carboxylation of porous regenerated cellulose beads by 4-acetamide-TEMPO/NaClO/NaClO system*, Cellulose, 2009, vol. 16, p. 841.



29. Isogai, A., Saito, T. et Fukuzumi, H., *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*, *Nanoscale*, 2011, vol. 3, p. 71.
30. Hasani, M., Cranston, E. D., Westman, G. et Gray, D. G., *Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals*, *Soft Matter*, 2008, vol. 4, p. 2238.
31. Li, J., Zhang, L.-P., Peng, F., Bian, J., Yuan, T.-Q., Xu, F. et Sun, R.-C., *Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst*, *Molecules*, 2009, vol. 14, p. 3551.
32. Sassi, J.-F. et Chanzy, H., *Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose*, *Cellulose*, 1995, vol. 2, p. 111.
33. Braun, B. et Dorgan, J. R., *Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers*, *Biomacromolecules*, 2008, vol. 10, p. 334.
34. Siqueira, G., Bras, J. et Dufresne, A., *Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites*, *Biomacromolecules*, 2008, vol. 10, p. 425.
35. Folda, T., Hoffmann, H., Chanzy, H. et Smith, P., *Liquid crystalline suspensions of poly(tetrafluoroethylene) 'whiskers'*, *Nature*, 1988, vol. 333, p. 55.
36. Revol, J.-F., Godbout, J. D. L. et Gray, D. G., *Solidified Liquid Crystals of Cellulose with Optically Variable Properties*, Canada, 2000, brevet canadien #2182387.
37. Revol, J.-F., Godbout, L. et Gray, D. G., *Solid self-assembled films of cellulose with chiral nematic order and optically variable properties*, *Journal of Pulp and Paper Science*, 1998, vol. 24, p. 146.
38. Pan, J., Hamad, W. et Straus, S. K., *Parameters Affecting the Chiral Nematic Phase of Nanocrystalline Cellulose Films*, *Macromolecules*, 2010, vol. 43, p. 3851.
39. Holt, B. L., Stoyanov, S. D., Pelan, E. et Paunov, V. N., *Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives*, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, p. 10058.

40. Shopsowitz, K. E., Hao, Q., Hamad, W. Y. et MacLachlan, M. J., *Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures*, Nature, 2010, vol. 468, p. 422.
41. Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J.-F. et Gray, D. G., *Effects of Ionic Strength on the Isotropic–Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites*, Langmuir, 1996, vol. 12, p. 2076.
42. Dong, X. M. et Gray, D. G., *Effect of Counterions on Ordered Phase Formation in Suspensions of Charged Rodlike Cellulose Crystallites*, Langmuir, 1997, vol. 13, p. 2404.
43. Araki, J. et Kuga, S., *Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals*, Langmuir, 2001, vol. 17, p. 4493.
44. Beck, S., Bouchard, J. et Berry, R., *Controlling the Reflection Wavelength of Iridescent Solid Films of Nanocrystalline Cellulose*, Biomacromolecules, 2010, vol. 12, p. 167.
45. Young, D., *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, 2001, p. 408.
46. Friesner, R. A., *Ab initio quantum chemistry: methodology and applications.*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, vol. 102, p. 6648.
47. Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F. et Stewart, J. J. P., *Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model*, Journal of the American Chemical Society, 1985, vol. 107, p. 3902.
48. Stewart, J. J. P., *Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method*, Journal of Computational Chemistry, 1989, vol. 10, p. 209.
49. Rocha, G. B., Freire, R. O., Simas, A. M. et Stewart, J. J. P., *RMI: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I*, Journal of Computational Chemistry, 2006, vol. 27, p. 1101.

50. Stewart, J. P., *Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements*, J Mol Model, 2007, vol. 13, p. 1173.
51. Korth, M., Pitonak, M., Rezac, J. et Hobza, P., *A transferable H-bonding correction for semiempirical quantum-chemical methods*, Journal of chemical theory and computation, 2009, vol. 6, p. 344.
52. Sholl, D. et Steckel, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*; Wiley-Interscience, 2009.
53. Kohn, W. et Sham, L. J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, 1965, vol. 140, p. A1133.
54. Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E. et Csonka, G. I., *Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits.*, The Journal of Chemical Physics, 2005, vol. 123, p. 62201.
55. Zhu, W., Toulouse, J., Savin, A. et Ángyán, J. G., *Range-separated density-functional theory with random phase approximation applied to noncovalent intermolecular interactions.*, The Journal of Chemical Physics, 2010, vol. 132, p. 244108.
56. Toulouse, J., Zhu, W., Ángyán, J. et Savin, A., *Range-separated density-functional theory with the random-phase approximation: Detailed formalism and illustrative applications*, Physical Review A, 2010, vol. 82, p.
57. Young, D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*; Wiley-Interscience, 2001.
58. Clark, S. et Segall, M., *First principles methods using CASTEP*, Zeitschrift für kristallographie, 2005, vol. 220, p. 567.
59. Glotzer, S. C. et Paul, W., *Molecular and mesoscale simulation methods for polymer materials*, Annual Review of Materials Research, 2002, vol. 32, p. 401.

60. Müller-Plathe, F., *Coarse-Graining in Polymer Simulation: From the Atomistic to the Mesoscopic Scale and Back*, ChemPhysChem, 2002, vol. 3, p. 754.
61. Fermeglia, M. et Pricl, S., *Multiscale modeling for polymer systems of industrial interest*, Progress in organic coatings, 2007, vol. 58, p. 187.
62. Marrink, S. J., Risselada, H. J., Yefimov, S., Tieleman, D. P. et de Vries, A. H., *The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations*, The Journal of Physical Chemistry B, 2007, vol. 111, p. 7812.
63. Monticelli, L., Kandasamy, S. K., Periole, X., Larson, R. G., Tieleman, D. P. et Marrink, S.-J., *The MARTINI Coarse-Grained Force Field: Extension to Proteins*, Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, vol. 4, p. 819.
64. López, C. A., Rzepiela, A. J., de Vries, A. H., Dijkhuizen, L., Hünenberger, P. H. et Marrink, S. J., *Martini Coarse-Grained Force Field: Extension to Carbohydrates*, Journal of Chemical Theory and Computation, 2009, vol. 5, p. 3195.
65. Paavilainen, S., Róg, T. et Vattulainen, I., *Analysis of Twisting of Cellulose Nanofibrils in Atomistic Molecular Dynamics Simulations*, The Journal of Physical Chemistry B, 2011, vol. 115, p. 3747.
66. Payne, C. M., Himmel, M. E., Crowley, M. F. et Beckham, G. T., *Decrystallization of Oligosaccharides from the Cellulose I $\beta$  Surface with Molecular Simulation*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, vol. 2, p. 1546.
67. Bellesia, G., Asztalos, A., Shen, T., Langan, P., Redondo, A. et Gnanakaran, S., *In silico studies of crystalline cellulose and its degradation by enzymes*, Acta Crystallographica, Section D: Biological Crystallography, 2010, vol. 66, p. 1184.
68. Matthews, J. F., Bergensträhle, M., Beckham, G. T., Himmel, M. E., Nimlos, M. R., Brady, J. W. et Crowley, M. F., *High-Temperature Behavior of Cellulose I*, The Journal of Physical Chemistry B, 2011, vol. 115, p. 2155.
69. Wohrlert, J. et Berglund, L. A., *A Coarse-Grained Model for Molecular Dynamics Simulations of Native Cellulose*, Journal of Chemical Theory and Computation, 2011, vol. 7, p. 753.

70. Qian, X., Ding, S.-Y., Nimlos, M. R., Johnson, D. K. et Himmel, M. E., *Atomic and Electronic Structures of Molecular Crystalline Cellulose I $\beta$ : A First-Principles Investigation*, *Macromolecules*, 2005, vol. 38, p. 10580.
71. Li, Y., Lin, M. et Davenport, J. W., *Ab Initio Studies of Cellulose I: Crystal Structure, Intermolecular Forces, and Interactions with Water*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, p. 11533.
72. Parthasarathi, R., Bellesia, G., Chundawat, S. P. S., Dale, B. E., Langan, P. et Gnanakaran, S., *New Insights into Hydrogen Bonding and Stacking Interactions in Cellulose*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, p.
73. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F. et Rochas, C., *The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose*, *Biomacromolecules*, 2007, vol. 9, p. 57.
74. Beck, S., Bouchard, J. et Berry, R., *Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose.*, *Biomacromolecules*, 2012, vol. 13, p. 1486.
75. Eichhorn, S. J., *Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications*, *Soft Matter*, 2011, vol. 7, p. 303.
76. Liu, D., Chen, X., Yue, Y., Chen, M. et Wu, Q., *Structure and rheology of nanocrystalline cellulose*, *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 84, p. 316.
77. Stein, A., *Materials chemistry: Thin films with a hidden twist*, *Nature*, 2010, vol. 468, p. 387.
78. Asefa, T., *Chiral nematic mesoporous carbons from self-assembled nanocrystalline cellulose.*, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2012, vol. 51, p. 2008.
79. Liang, C., Li, Z. et Dai, S., *Mesoporous carbon materials: synthesis and modification.*, *Angewandte Chemie* 2008, vol. 47, p. 3696.



80. Boys, S. F. et Bernardi, F., *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Molecular Physics, 1970, vol. 19, p. 553.
  
81. Simon, S., Duran, M. et Dannenberg, J. J., *How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers?*, The Journal of Chemical Physics, 1996, vol. 105, p. 11024.
  
82. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J. et Fox, D. J., *Gaussian 09, Revision C.01*, 2011, p.
  
83. Shao, Y., Molnar, L. F., Jung, Y., Kussmann, J., Ochsenfeld, C., Brown, S. T., Gilbert, A. T. B., Slipchenko, L. V., Levchenko, S. V., O'Neill, D. P., Jr, R. A. D., Lochan, R. C., Wang, T., Beran, G. J. O., Besley, N. A., Herbert, J. M., Lin, C. Y., Voorhis, T. V., Chien, S. H., Sodt, A., Steele, R. P., Rassolov, V. A., Maslen, P. E., Korambath, P. P., Adamson, R. D., Austin, B., Baker, J., Byrd, E. F. C., Dachsel, H., Doerksen, R. J., Dreuw, A., Dunietz, B. D., Dutoi, A. D., Furlani, T. R., Gwaltney, S. R., Heyden, A., Hirata, S., Hsu, C.-P., Kedziora, G., Khalliulin, R. Z., Klunzinger, P., Lee, A. M., Lee, M. S., Liang, W., Lotan, I., Nair, N., Peters, B., Proynov, E. I., Pieniazek, P. A., Rhee, Y. M., Ritchie, J., Rosta, E., Sherrill, C. D., Simmonett, A. C., Subotnik, J. E., III, H. L. W., Zhang, W., Bell, A. T., Chakraborty, A. K., Chipman, D. M., Keil, F. J., Warshel, A., Hehre, W. J., III, H. F. S., Kong, J., Krylov, A. I., Gill, P. M. W. et Head-Gordon, M., *Spartan '10, Wavefunction, Inc.*, 2010, p.
  
84. Dunning, T. H., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, Journal of Chemical Physics, 1989, vol. 90, p. 1007.
  
85. Hobza, P., *The calculation of intermolecular interaction energies*, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, 2011, vol. 107, p. 148.

86. Becke, A. D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, The Journal of Chemical Physics, 1993, vol. 98, p. 5648.
87. Lee, C., Yang, W. et Parr, R. G., *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Physical Review B, 1988, vol. 37, p. 785.
88. Zhao, Y. et Truhlar, D. G., *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function*, Theoretical Chemistry Accounts, 2007, vol. 120, p. 215.
89. Chai, J.-D. et Head-Gordon, M., *Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, vol. 10, p. 6615.
90. Perdew, J. P., Burke, K. et Ernzerhof, M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters, 1996, vol. 77, p. 3865.
91. Grimme, S., *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*, Journal of Computational Chemistry, 2006, vol. 27, p. 1787.
92. Scalmani, G. et Frisch, M. J., *Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism*, The Journal of chemical physics, 2010, vol. 132, p. 114110.
93. Fileti, E. E., Chaudhuri, P. et Canuto, S., *Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol-water complexes*, Chemical Physics Letters, 2004, vol. 400, p. 494.
94. Lane, J. R. et Kjaergaard, H. G., *Explicitly correlated intermolecular distances and interaction energies of hydrogen bonded complexes*, The Journal of Chemical Physics, 2009, vol. 131, p. 034307.
95. Řezáč, J. et Hobza, P., *Advanced Corrections of Hydrogen Bonding and Dispersion for Semiempirical Quantum Mechanical Methods*, Journal of Chemical Theory and Computation, 2012, vol. 8, p. 141.

96. Atkins, P. et Paula, J. d. *Physical Chemistry*; W. H. Freeman, 2006.
97. Barsberg, S., *Prediction of Vibrational Spectra of Polysaccharides—Simulated IR Spectrum of Cellulose Based on Density Functional Theory (DFT)*, The Journal of Physical Chemistry B, 2010, vol. 114, p. 11703.
98. Parthasarathi, R., Bellesia, G., Chundawat, S. P. S., Dale, B. E., Langan, P. et Gnanakaran, S., *New Insights into Hydrogen Bonding and Stacking Interactions in Cellulose*, The Journal of Physical Chemistry A, 2011, vol. 115, p. 14191.
99. French, A., Concha, M., Dowd, M. et Stevens, E., *Electron (charge) density studies of cellulose models*, Cellulose, 2013, p. 1.
100. Peralta-Inga, Z., Johnson, G. P., Dowd, M. K., Rendleman, J. A., Stevens, E. D. et French, A. D., *The crystal structure of the  $\alpha$ -cellobiose $\cdot$ 2 NaI $\cdot$ 2 H<sub>2</sub>O complex in the context of related structures and conformational analysis*, Carbohydrate Research, 2002, vol. 337, p. 851.
101. Beck-Candanedo, S., Viet, D. et Gray, D., *Induced phase separation in cellulose nanocrystal suspensions containing ionic dye species*, Cellulose, 2006, vol. 13, p. 629.
102. Atkins, P. et Paula, J. d., *Physical Chemistry*, 2006, p. 1072.
103. Srinivas, G., Cheng, X. et Smith, J. C., *A Solvent-Free Coarse Grain Model for Crystalline and Amorphous Cellulose Fibrils*, Journal of Chemical Theory and Computation, 2011, vol. 7, p. 2539.
104. Yesylevskyy, S. O., Schäfer, L. V., Sengupta, D. et Marrink, S. J., *Polarizable water model for the coarse-grained MARTINI force field.*, PLoS computational biology, 2010, vol. 6, p. e1000810.